



Nanoskalige Magnete und Magnetkomposite auf Ferritbasis

**vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften an der
Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation

**vorgelegt von
Dipl.-Phys. Fabian Rhein
aus Heilbad Heiligenstadt**

Erstgutachter: Prof. Dr. Oliver Gutfleisch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg Töpfer

Tag der Einreichung: 07.11.2017

Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2018

Darmstadt 2018

D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Rhein, Fabian: Nanoskalige Magnete und Magnetkomposite auf Ferritbasis
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-76660
Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2018

Veröffentlicht unter: CC-BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Möglichste getan hat.“

Johann Wolfgang von Goethe, 1787

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation „Nanoskalige Magnete und Magnetkomposite auf Ferritbasis“ ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

München, den 07.11.2017



Fabian Rhein

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert eine detaillierte Erforschung der Pulversynthese mittels Festkörperreaktion, der Formgebung und Sinterung sowie der magnetischen Domänenentwicklung in nanoskaligen Magneten und Magnetkompositen auf Hexaferritbasis.

Ein hochenergetischer Legierungsprozess mithilfe eines Attritors ermöglichte die Herstellung von Ausgangspulvern mit Partikelgrößen von ca. 200 nm. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Niedertemperaturkalzinierung bei 1100 °C resultierte in einphasigen Hexaferriten; Al-substituierte Pulver zeigten geringe Zweitphasen von ca. 5 % auf. Es konnte für den reinen Sr-Hexaferrit eine Partikelgrößenverteilung von 100 bis 1100 nm erreicht werden. Um Ausgangspartikel unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße zu synthetisieren, wurde eine hochenergetische Mahlung durchgeführt und anschließend ein Ausheilschritt bei 1000 °C eingeführt. Es zeigten sich erhöhte Koerzitivfeldstärken von 540 mT und Sättigungsmagnetisierungen von 480 mT mit einer Partikelgrößenverteilung von 130 bis 680 nm für Sr-Hexaferrit. Basierend auf diesen Ergebnissen wird aktuell der Einsatz der Niedertemperaturkalzinierung in der industriellen Fertigung beim Projektpartner Tridelta Hartferrite GmbH evaluiert.

Für Freisinterexperimente konnte der CaSiO_3 -Gehalt für die untersuchten Pulver zur Erhöhung der magnetischen Kennwerte optimiert werden. Ferrit-Ferrit-Kompositansätze, basierend auf einem kommerziellen Referenzpulver, resultierten in erhöhten Koerzitivfeldstärken bis zu 460 mT und zeigten im industriellen Herstellungsprozess eine verbesserte Prozessierbarkeit auf.

Die Heißkompaktierung ergab vor allem im Bezug auf eine feinkristalline Mikrostruktur ausgezeichnete Ergebnisse. Allerdings resultierte das Heißpressen in verstärkten Gitterverspannungen, die die Koerzitivfeldstärke verringerten. Des Weiteren konnte ein erhöhter Ausrichtungsgrad der Körner von bis zu 80 % durch Heißkompaktierung erreicht werden. Das beobachtete Korngrenzengleiten ist bereits für keramische Materialien bekannt [1], wurde aber in Bezug auf den Hexaferriten und seiner magnetischen Vorzugsrichtung noch nicht detailliert studiert. Insgesamt konnte durch die Kornausrichtung während der Heißkompaktierung ein Anstieg der Remanenz auf 350 mT nachgewiesen werden.

Mithilfe von *in situ* MFM-Untersuchungen wurden Ein- und Multidomänenzustände in fein- und grobkristallinen Gefügebereichen untersucht. Dabei werden Wechselwirkungsdomänen im feinkristallinen Gefüge beobachtet. Es zeigte sich, dass die lokale Polarisierung, bestimmt aus dem MFM-Kontrast, sehr gut mit der globalen Polarisierung der Probe korreliert werden kann. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass besonders kleine Körner ($< 2 \mu\text{m}$) stabile Domänenkonfigurationen im äußeren Magnetfeld aufweisen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs-, Konstanten- und Symbolverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Magnetismus	4
2.1.1 Ferrimagnetismus und magnetische Energiedichte	4
2.1.2 Domänenkonfiguration und Koerzitivfeldmechanismen	7
2.1.3 Hysteresekurve und austauschgekoppelte Nanokomposite	10
2.2 M-Typ Hexaferrit	14
2.2.1 Kristallstruktur	14
2.2.2 Magnetische Eigenschaften	15
2.3 Aktueller Stand der Technik	21
2.3.1 Pulversynthese und Mahlprozess	21
2.3.2 Materialsubstitution und Sinteradditive	23
2.3.3 Druckloses und druckunterstütztes Sintern	23
2.3.4 Ressourcensituation und CO ₂ -Bilanz	24
3 Probenherstellung und -präparation	27
3.1 Pulverherstellung	28
3.1.1 Mechanochemische Legierung und Kalzinierung	28
3.1.2 Mahlung und Ausheilung	29
3.2 Formgebung und Sinterung	32
3.2.1 Feldpressen	32
3.2.2 Druckloses Sintern - Freisintern	34
3.2.3 Druckunterstütztes Sintern - Heißpressen	34
3.3 Probenpräparation	36
3.3.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung	36
3.3.2 Magnetische Charakterisierung	36

4	Analysemethoden	39
4.1	Strukturelle und chemische Charakterisierung	40
4.1.1	Dichtebestimmung	40
4.1.2	BET-Methode	41
4.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	41
4.1.4	Röntgendiffraktometrie	42
4.1.5	Dilatometrie	43
4.2	Magnetische Charakterisierung	44
4.2.1	SQUID-Magnetometrie	44
4.2.2	Hystograph-Messung	45
4.2.3	Magnetkraftmikroskopie	46
5	Auswertung und Diskussion	48
5.1	Untersuchung und Optimierung von Hexaferritpulver	49
5.1.1	Aktivierung und Kalzinierung	49
5.1.2	Mahlung	53
5.1.3	Ausheilung	60
5.1.4	Diskussion der Neukurven	64
5.1.5	Ferritbasierte Kompositpulver	66
5.2	Erforschung von Ferritkompositmagneten	72
5.2.1	Freisinterung	72
5.2.2	Heißpressen	83
5.3	Magnetische Domänenkonfigurationen von Hartferriten	99
5.3.1	Domänenkonfigurationen in feinkristallinem, Al-substituiertem Hexa- ferrit	102
5.3.2	Domänenkonfigurationen in grobkristallinem, Al-substituiertem He- xaferrit	109
5.3.3	dc-Entmagnetisierung und Aufmagnetisierung fein- und grobkristalli- ner Al-substituierter Hexaferrite	116
6	Zusammenfassung und Ausblick	124
7	Anhang	129
	Literaturverzeichnis	140
	Eigene Veröffentlichungen und Erfindungsmeldungen	150

Lebenslauf	151
Danksagung	152

Abkürzungs-, Konstanten- und Symbolverzeichnis

$a, b, d, e, f_1, f_2, h, k$	Wyckoff Position
α	Partikelgrößenabhängiger Faktor
$\alpha_{Br}, \alpha_{HcJ}$	Temperaturkoeffizient
A	Austauschkonstante
A, B, C	Gewicht
A_{gesamt}, A_w, A_s	Flächenanteil
β	Formfaktor
B	magnetische Flussdichte
$(BH)_{max}$	Energieprodukt
B_r	Remanenzflussdichte
c	Gitterachse senkrecht zur hexagonalen Ebene und magnetisch leichte Richtung
δ_B	Ausdehnung einer 180°-Bloch-Wand
dc	Gleichstrom
$\frac{dF_z}{dz}$	Kraftgradienten
d_{hkl}	Netzebenenabstand
$d(l/L_0)/dt$	differenzierte relative Schwindung
D_c	kritische Eindomänenteilchengröße
Δf	Frequenzänderung
e^-	Elektron
e_H	magnetostatische Energiedichte
e_K	Energiedichte der magnetokristallinen Anisotropie
E_A	Austauschenergie
E_K	Kristallanisotropieenergie
f	Ausrichtungsgrad
f_0	Eigenfrequenz
$F_{Auftrieb}$	Auftriebskraft
F_{Fl}	Gewichtskraft einer vom Körper verdrängten Flüssigkeit
γ_B	Wandenergiedichte
h	Höhe und Plättchenstärke
h, k, l	Millersche Indizes
H	externes Magnetfeld
H_a	Anisotropiefeldstärke

$H_c, {}_bH_c, {}_jH_c$	Koerzitivfeldstärke
H_d	Entmagnetisierungsfeldstärke
\mathbf{H}_{ext}	externes Vektormagnetfeld
\hat{H}_{ij}	Hamiltonian
H_n	Nukleationsfeldstärke
\tilde{J}	Austauschintegral
J	Polarisation
J_{MFM}	Polarisation aus MFM-Bilddaten
J_r	remanente Polarisation
J_s	Sättigungspolarisation
$J_{1,256}$	Polarisation bei externem Magnetfeld von 1,256 T
k	Federkonstante
K_1, K_2	Anisotropiekonstante der magnetokristallinen Anisotropie
λ	Wellenlänge
m	magnetisches Moment
$m_{Isopropanol}, m_{Kugeln}, m_{NaCl}, m_{Pulver}$	Masse
μ_0	Permeabilitätskonstante des Vakuums
μ_B	bohrsches Magneton
M	Nettomagnetisierung
M_{mol}	molare Masse
M_s	Sättigungsmagnetisierung
n	natürliche Zahl
N	Entmagnetisierungsfaktor
N_A	Avogadro-Konstante
π	Kreiszahl
ρ, ρ_{Fl}, ρ_L	Dichte
r_{krit}	kritischer Eindomänenradius
s	Volumenanteil der Hexaferritphase
S	Spinquantenzahl
\vec{S}_i, \vec{S}_j	Spinzustände
S_m	spezifische Oberfläche
t	Höhe
θ	Winkel zwischen der c-Achse und der Magnetisierungsrichtung
T_c	Curie-Temperatur

Θ	Einfallwinkel
T_{HP}	Heißpresstemperatur
T_{Kalz}	Kalzinierungstemperatur
T_{Sinter}	Sintertemperatur
v	Festkörpervolumenanteil
$V, V_{Isopropanol}, V_{Kugeln}, V_{Pulver}$	Volumen
W	Breite
x	Al ³⁺ -Substitution
$\bar{x}_{1,2}$	Sauterdurchmesser
y	Verhältnis SiO ₂ zu SrO _{Überschuss}
\varnothing	Durchmesser
$d\Phi/dt$	Flussänderung
AM	Attritormahlung
BET	S_m -Bestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
BSE	Rückstreuelektronen
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
GKA	Goodenough Kanamori Anderson
HP	Heißpressen
MFM	Magnetkraftmikroskopie
PA	thermische Nachbehandlung
PKM	Mahlung mittels Planetenkugelmühle
SE	Seltenerden
SFM	Rasterkraftmikroskopie
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VE	vollentsalztes Wasser
WM	Mahlung auf Walzenstuhl
XRD	Röntgendiffraktometrie

Abbildungsverzeichnis

2.1	Spinausrichtung verschiedener Gitterkopplungen	5
2.2	Domänenkonfiguration zur Streufeldenergieminimierung	7
2.3	MFM-Abbildung unterschiedlicher Domänenkonfigurationen	8
2.4	Domänenausbreitung und Drehprozesse entlang der Neukurve	10
2.5	Vergleich der Hystereseschleifen in konventionellen und austauschgekoppelten Ma- gneten	12
2.6	Kristallstruktur des M-Typ Hexaferrit	14
2.7	Pseudobinäres Phasendiagramm $\text{SrO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$	16
2.8	Korngrenzen- und Gefügeuntersuchungen	18
2.9	Partikel- und Kornstrukturen beim kommerziellen Herstellungsprozess	22
2.10	Produktportfolio der Hexaferrite von TDK und magnetische Kennwerte von hart- und weichmagnetischen Phasen	23
2.11	Voraussichtliche Entwicklung des globalen Nd- und Dy-Bedarfs in NdFeB-Magneten	25
3.1	Darstellung des Herstellungsprozess von Hexaferritpulver	28
3.2	Darstellung und prinzipieller Aufbau des verwendeten Attritors	29
3.3	Übersicht über die verwendeten Ausgangsmaterialien und Formgebungsverfahren .	32
3.4	Darstellung der Magnetfeldpresse und Presswerkzeuge	33
3.5	FEMM Simulation zur Berechnung des Magnetfelds innerhalb der Feldpresse . . .	33
3.6	Musterpresse der Tridelta Hartferrite GmbH	34
3.7	Darstellung der Heißpresse und Presswerkzeuge	35
3.8	Methoden zur Bestimmung des Ausrichtungsgrades der Hexaferritpulver	37
4.1	Messprinzip der SQUID-Magnetometrie	44
4.2	Darstellung und Funktionsweise eines Hystograph HG 200	45
4.3	Schema des Attocube-MFM-Kopfes mit Messprinzip	47
5.1	REM-Aufnahmen zur Untersuchung von Hexaferritpulvern nach variierenden Kal- zinierungen	49
5.2	Röntgendiffraktogramme von kalzinierten Hexaferriten	51
5.3	Magnetische Kennwerte nach der Kalzinierung in Abhängigkeit von T_{Kalz}	52
5.4	Morphologie und magnetische Eigenschaften von kalzinierten und niederenergetisch gemahlenen Pulvern	54
5.5	Morphologie und magnetische Eigenschaften von kalzinierten, hochenergetisch ge- mahlenen Pulvern	57

5.6	Morphologie und magnetische Eigenschaften von kalzinierten, mittlere-energetisch gemahlten Pulvern	59
5.7	Morphologie von ausgeheilten Pulvern	60
5.8	Röntgendiffraktogramme nach Kalzinierung, Hochenergiemahlung und Ausheilung	61
5.9	Magnetische Kennwerte von Pulvern mit variierendem Al-Gehalt nach den einzelnen Prozessschritten Kalzinierung, dreistündige Attritormahlung und Ausheilung . . .	62
5.10	EDX-Untersuchungen zur Bestimmung der Al-Verteilung nach dem Ausheilen . . .	63
5.11	Hystereseschleife und Neukurve von Hexaferritpulver nach unterschiedlichen Prozessschritten	64
5.12	Hystereseschleife und Neukurve von Al-substituierten Hexaferrit nach unterschiedlichen Prozessschritten	66
5.13	Hystereseschleifen und Sättigungspolarisation von AlNiCo-Kompositpulvern	67
5.14	REM- und EDX-Untersuchungen der AlNiCo-Pulverkomposite	68
5.15	Hystereseschleife von Ferrit-Ferrit-Pulverkompositen	69
5.16	REM- und EDX-Untersuchungen der Ferrit-Ferrit-Pulverkomposite	69
5.17	Differenzierte relative Schwindung und geometrische Dichte unterschiedlicher Ausgangspulver	72
5.18	Lichtmikroskopische Abbildungen von Hexaferritquerschliffen	74
5.19	Magnetische Kennwerte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für Magnete aus verschiedenen Ausgangspulvern	75
5.20	Differenzierte relative Schwindung und geometrische Dichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur nach Einsatz von CaSiO_3	76
5.21	Mikrostruktur von Querschliffen nach der Sinterung und dem Einsatz von CaSiO_3	78
5.22	Differenzierte relative Schwindung von Al-substituierten Hexaferriten und geometrische Dichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur	80
5.23	Querschliffe von Al-substituierten Magnetwerkstoffen	82
5.24	Geschwindigkeit der HP-Stempel und geometrische Dichten in Abhängigkeit von der HP-Temperatur	84
5.25	Mikrostrukturuntersuchungen von hexaferritischen HP-Proben	85
5.26	Magnetische Kennwerte von hexaferritischen HP-Proben	86
5.27	Mikrostruktur von hexaferritischer HP-Probenquerschliffen	87
5.28	Geschwindigkeit der HP-Stempel und geometrische Dichten in Abhängigkeit von der HP-Temperatur Al-substituierter Hexaferrite	88
5.29	Magnetische Kennwerte Al-reicher Hexaferrit nach dem Heißpressen	89
5.30	Kornstrukturanalyse Al-substituierter HP-Proben	92
5.31	Geschwindigkeit der HP-Stempel und geometrische Dichten von AlNiCo-Kompositansätzen	93
5.32	BSE- und EDX-Untersuchungen von AlNiCo-Kompositansätzen	93

5.33	Magnetische Kennwerte der AlNiCo-Komposite nach dem Heißpressen in Abhängig- keit von der HP-Temperatur	94
5.34	Hystereseschleifen der AlNiCo-Kompositansätze nach dem Heißpressen	95
5.35	Geschwindigkeit der HP-Stempel und geometrische Dichten von Ferrit-Ferrit- Kom- positanstzen	96
5.36	BSE- und EDX-Untersuchungen von heißgepressten Ferrit-Ferrit- Kompositansätzen	96
5.37	Magnetische Kennwerte der Ferrit-Ferrit-Kompositansätze nach dem Heißpressen .	97
5.38	Lichtmikroskopischeaufnahmen von Probenquerschliffen und -aufsichten unterschied- licher Ferrit-Ferrit-Komposite	100
5.39	Entmagnetisierungs- und Neukurve verschiedener Ferrit-Ferrit-Komposite	101
5.40	Vergleich der MFM- und REM-Abbildungen feinkristalliner Hexaferritkörner im thermisch entmagnetisierten Zustand	102
5.41	MFM-Untersuchung der Domänenkonfiguration während der Aufmagnetisierung fein- kristalliner Bereiche	103
5.42	Betrachtung von Domänenwandverschiebungen während der Aufmagnetisierung und Korrelation mit der Al-Verteilung	104
5.43	MFM-Abbildungen der Domänenkonfigurationen während der Ummagnetisierung feinkristalliner Bereiche	106
5.44	Vergleich der lokalen und globalen Polarisaton in feinkristallinen Proben	108
5.45	Domänenkonfiguration im thermisch entmagnetisierten Zustand grobkristalliner Be- reiche	109
5.46	Domänenkonfigurationen während der Aufmagnetisierung grobkristalliner Proben .	110
5.47	Betrachtung von Domänenwandverschiebungen während der Aufmagnetisierung und Korrelation mit der Al-Verteilung in grobkristallinen Proben	111
5.48	Domänenkonfigurationen feinkristalliner Bereiche während der Ummagnetisierung der grobkristallinen Probe	112
5.49	Domänenkonfigurationen grobkristalliner Bereiche während der Ummagnetisierung der grobkristallinen Probe	113
5.50	Vergleich der lokalen und globalen Polarisaton in grobkristallinen Proben	114
5.51	Vergleich MFM- und lichtmikroskopischer Aufnahme des Gefüges im thermisch ent- magnetisierten Zustand von Kornstrukturen im zehnfachen Mikrometerbereich . .	115
5.52	Neukurven aus dem dc-entmagnetisierten Zustand	116
5.53	Domänenkonfigurationen nach dc-Entmagnetisierung und bei anschließender Auf- magnetisierung	117
5.54	Korrelation der lokalen und globalen Polarisatonen während der Aufmagnetisierung aus dem dc-entmagnetisierten Zustand	118
5.55	Domänenkonfiguration nach dc-Entmagnetisierung und anschließender Aufmagne- tisierung mit inneren Hystereseschleifen	120

5.56 Lokale und globale Neukurve aus dem dc-entmagnetisierten Zustand mit inneren Hystereseschleifen	121
7.1 Mahlung mittels Toluol und Isopropanol	129
7.2 SQUID-Probenpräparation	130
7.3 SQUID-Magnetometer Quantum Design MPMS XL	130
7.4 Vergleich der Hystograph- und SQUID-Messungen von Sr-Hexaferriten	131
7.5 Vergleich von MFM- und Kerr-Untersuchungen	132
7.6 Definition des Modus und Mittelwerts am Beispiel von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ AM 6h	133
7.7 Gitterparameter und Kristallitgröße bestimmt mittels Rietveld-Refinement	133
7.8 Hystereseschleifen von $\text{Al}_2\text{SrM-FeSi}$ -Kompositpulvern	134
7.9 Hystereseschleifen der $\text{Al}_2\text{SrM-FeCoB}$ -Kompositpulver	135
7.10 BSE- und EDX-Aufnahmen zur Bestimmung der lokalen Elementverteilung eines $\text{Al}_2\text{SrM-FeCoB}$ -Komposits	135
7.11 Röntgendiffraktogramme des $\text{SrM-Al}_2\text{SrM}$ -Komposits nach Heißkompaktierung	136
7.12 Langreichweitige Domänenkonfiguration über feinkristallinen Hexaferritbereich	137
7.13 Überlagerung feinkristalliner Körner mit MFM-Kontrast im remanenten Zustand	138
7.14 Detaillierte MFM- und Mikrostrukturanalyse einer grobkristallinen Probe	139

Tabellenverzeichnis

2.1	Intrinsische Eigenschaften und magnetische Kenngrößen von Hexaferrit im Vergleich zu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	20
5.1	Koerzitivfeldstärke heißgepresster Magnetwerkstoffe nach Temperung	91
7.1	Geometrische Dichten von heißgepressten Magnetwerkstoffen	136

1 Einleitung

Der M-Typ Hexaferrit stellt aufgrund seiner permanentmagnetischen Eigenschaften sowie seiner kostengünstigen Herstellung und Verarbeitung eine interessante Materialklasse dar. Ein globaler Marktvolumenanteil von $> 80 \%$ im Bereich der Permanentmagnetwerkstoffe zeigt die enorme Wichtigkeit der Hexaferrite [2,3].

Erste Ferrituntersuchungen erfolgten bereits um 1930 durch Dr. Yogoro Kato und Dr. Takeshi Takei und führten zur Gründung von TDK im Jahr 1935 [4]. Die darauf folgenden Jahrzehnte bis 1960 waren geprägt von Forschungsarbeiten zur Herstellung anisotroper Permanentmagnete durch Feuchtkompaktierung [5] und der erste Einsatz kornwachstumshemmender Sinteradditive zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke [6]. Bereits 1951 existierten weitere Kleinserienfertigungen (FERROXDURE [7] und MANIPERM [8]). Bis 1975 konnten signifikante Verbesserungen durch Materialsubstitutionen wie beispielsweise den Einsatz von Sr anstelle von Ba erzielt werden [9]. Neben dem Einsatz Si-basierter Kornwachstumshemmer [10] rückten die Prozessoptimierung und das Zusammenspiel von Ausgangsmaterialien, Kalzinierung, Mahlung und Sinterung in den Mittelpunkt. Von 1975 an wurde vorzugsweise der Mahlprozess bezüglich einer Submikrometerpartikelgröße verfeinert und die Feuchtkompaktierung in Abhängigkeit von der Partikelgröße untersucht und optimiert. Seit 1999 konnte durch den Einsatz von La- und Co-Substitutionen [11,12] eine signifikante Verbesserung, die simultan in einer erhöhten Koerzitivfeldstärke, Sättigungsmagnetisierung und einem Energieprodukt von bis zu 44 kJ/m^3 resultierte, erreicht werden. Neben der industriell verwendeten Feststoffreaktion kommen in den letzten Jahren verstärkt chemische Bottom-up-Synthesen zur Herstellung nanokristalliner Hexaferrite zum Einsatz.

Typische Anwendungsbereiche der Hartferrite finden sich in Kleinmotoren, Fahrraddynamos, Lautsprechern oder als Haftmagnete. Allerdings ist der Hexaferrite aufgrund seines geringen Energieprodukts deutlich im Anwendungsspektrum limitiert. Sobald Anforderungen an eine hohe magnetische Flussdichte in Kombination mit leichter und kompakter Bauweise gestellt werden, muss auf Hochleistungspermanentmagnete, bestehend aus NdFeB oder SmCo, ausgewichen werden, beispielsweise in Windkraftanlagen oder in der Elektromobilität.

Trotz dieser Limitierungen existiert weltweit ein steigendes Interesse an der Erforschung und Weiterentwicklung hexaferritischer Materialien und Komposite. So ist beispielsweise ein kontinuierlicher Anstieg der jährlichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu Hexaferriten seit 1980 zu beobachten [13].

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Grundlagen (Kapitel 2) dargestellt, die Probenherstellung und -präparation (Kapitel 3) beschrieben und die Analysemethoden (Kapitel 4) erläutert. Der Hauptteil ist in drei Forschungsschwerpunkte unterteilt.

Im **ersten Teil** steht die Pulversynthese reinen und Al-substituierten Sr-Hexaferrits besonders im Fokus. Es erfolgt die Untersuchung einer hochenergetischen, mechanochemischen Aktivierung zur Erzeugung nanokristalliner Ausgangsmaterialien und deren Auswirkungen auf die benötigte Kalzinierungstemperatur zur Hexaferritphasenbildung. Die kalzinierten Pulver werden nachfolgend gemahlen, wobei der energetische Einfluss unterschiedlicher Mahlmethoden studiert wird. Das gemahlene Pulver wird anschließend einer Temperaturbehandlung ausgesetzt; erstmals geschieht dies in der vorliegenden Prozesskombination in einer NaCl-Schmelze. Für die vorgestellten Prozessschritte wurden die Auswirkungen auf Mikrostruktur, Phasenstabilität und magnetischen Eigenschaften des Hexaferrits analysiert. Gleichzeitig steht die industrielle Anwendung im Blickpunkt, weswegen die Ergebnisse mit kommerziellen Pulvern verglichen und vielversprechende Ansätzen direkt mithilfe der industriellen Prozesstechnik der Tridelta Hartferrite GmbH im Rahmen des BMBF Forschungsprojekts KomMa (Fördernummer: 03X3582) erprobt werden. Bezüglich des Härtungsmechanismus findet eine ausführliche Betrachtung der Neukurve für kalzinierte, gemahlene und ausgeheilte Pulver statt. Abschließend werden auf Hexaferrit basierende Kompositpulver charakterisiert. Die magnetische Charakterisierung erfolgt dabei durch SQUID-Magnetometrie (engl. Superconducting Quantum Interference Device).

Im **zweiten Abschnitt** des Hauptteils stehen die Kompaktierung und Sinterung von Hexaferriten im Mittelpunkt. Sowohl für das hochenergetisch gemahlene als auch für das ausgeheilte Hexaferritpulver wird das industriell standardmäßige Sinteradditiv CaSiO_3 [14] während des drucklosen Sinterns eingesetzt, und die Auswirkungen auf die Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften werden analysiert. Die evaluierten Prozessparameter sind im Anschluss auf Ferrit-Ferrit-Komposite übertragen und die Prozessierbarkeit, Phasenstabilität und magnetischen Eigenschaften erforscht worden.

Essenziell für eine erhöhte Koerzitivfeldstärke im gesinterten Magneten ist eine feinkristalline Mikrostruktur mit Korngrößen unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße von 740 nm für Sr-Hexaferrit [15, 16]. Um das Kornwachstum zu minimieren, wird hochenergetisch gemahlene und ausgeheilte Pulver mithilfe druckunterstützter Verfahren (Heißkompaktierung) gesintert. Die heißkompaktierten Magnete werden bezüglich ihrer Mikrostruktur und ihrer magnetischen Eigenschaften analysiert, und eine mögliche industrielle Anwendbarkeit wird evaluiert. Basierend auf den Ergebnissen der druckunterstützten Sinterung, wird die Prozessierbarkeit hexaferritischer Kompositpulver mit den Zusätzen AlNiCo, FeCoB und FeSi untersucht.

Abschließend wird im **dritten Teil** der Arbeit der Härtungsmechanismus der Hexaferrite analysiert. In der Literatur wird ein pinning- oder nukleations-dominiertes Koerzitivfeldstärkenmechanismus kontrovers diskutiert [6, 17–19]. Die globalen magnetischen Eigenschaften sind dabei stark vom Gefüge und den sich ausbildenden magnetischen Mikrostrukturen (Domänen) abhängig. Im Detail werden Ein- und Multidomänenkonfigurationen an der Probenoberfläche entmagnetisier-

ter Proben und im äußeren Magnetfeld mithilfe der magnetischen Kraftmikroskopie (*in situ* MFM) erforscht und mit dem Korngefüge korreliert. Dabei können erstmals lokale Wechselwirkungsdomänen [20, 21] im gesinterten Hexaferrit beobachtet werden. Zur Unterscheidung zwischen Pinning- und Nukleationsmechanismen werden die Domänenkonfigurationen entlang der Neukurven aus dem thermisch und Gegenfeld entmagnetisierten Zustand und während der Entmagnetisierung mit MFM gemessen. Zusätzlich erfolgen MFM-Untersuchungen für innere Hystereseschleifen. Anhand des MFM-Kontrasts wird anschließend die lokale Magnetisierung der Probe im äußeren Magnetfeld bestimmt. Des Weiteren sind globale magnetische Messungen der äußeren und inneren Hystereseschleifen unter vergleichbaren Magnetfeldern mit SQUID-Magnetometrie durchgeführt worden. Durch eine Korrelation der lokalen (MFM) und globalen (SQUID) Magnetisierungen können abschließend reversible und irreversible Domänenevolutionen, bedingt durch lokale Oberflächeneffekte wie beispielsweise Selbstentmagnetisierungen, besser bewertet werden. Die Arbeit endet mit einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und deren ausführliche Einordnung in die industrielle Fertigung sowie einem Ausblick auf interessante zukünftige Untersuchungen und Anwendungen.

2 Grundlagen

Aufgrund der permanentmagnetischen Eigenschaften, der kostengünstigen und unkritischen Ausgangsmaterialien sowie der einfachen Prozessierung existieren zahlreiche Anwendungen des M-Typ Hexaferrits. Die zur späteren Diskussion notwendigen Eigenschaften werden im folgenden Kapitel zusammengefasst. Zunächst sind im Unterkapitel 2.1 die Grundlagen des Magnetismus betrachtet. Besonders werden dabei magnetische Phänomene beschrieben, die für den permanentmagnetischen Hexaferrit von großer Bedeutung sind. Im Anschluss werden im Unterkapitel 2.2 die magnetischen Eigenschaften des M-Typ Hexaferrits und die Charakteristiken der Kristallstruktur ausführlich dargestellt.

Der Einsatz von Seltenerden in NdFeB und im M-Typ Hexaferrit führt zu signifikanten Verbesserungen der magnetischen Kennwerte. Zusätzlich kann für den Hexaferrit eine Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung durch die Co-Zugabe erreicht werden. Allerdings ist der Einsatz dieser Materialien höchst kritisch, wie die Analyse der Ressourcensituation der Seltenerden und Co am Ende des Kapitels verdeutlicht. Zuletzt erfolgt eine kurze CO₂-Bilanzierung der Hexaferriherstellung.

2.1 Magnetismus

Angesichts der speziellen Struktur des M-Typ Hexaferrits werden zunächst die ferrimagnetische Kopplung und der Superaustausch dargestellt sowie die magnetischen Energiebeiträge diskutiert. Detaillierte Beschreibungen weiterer Formen des Magnetismus finden sich beispielsweise in den Lehrbüchern der Einführung in die Festkörperphysik [22] und [23]. Anschließend erfolgt eine genauere Betrachtung magnetischer Domänenkonfigurationen und der Koerzitivfeldmechanismen. Bezüglich Domänenwandbewegungen und Koerzitivfeldmechanismen wird im Unterkapitel 2.1.3 die magnetische Hysteresekurve erläutert. Zuletzt werden die Grundlagen der magnetischen Austauschkopplung für die angestrebten Nanokomposite zusammengefasst.

2.1.1 Ferrimagnetismus und magnetische Energiedichte

Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus werden über den quantenmechanischen Effekt der Austauschwechselwirkung (Heisenberg-Wechselwirkung) beschrieben. Die physikalische Herleitung erfolgt durch Betrachtung zweier Elektronen bzw. Ionen i und j mit zugehöriger Ortswellen- und Spinwellenfunktion. Die Gesamtwellenfunktion kann dabei einen Singulett- ($S = 0$) oder Triplett-Zustand ($S = 1$), mit der Spinquantenzahl S zweier gekoppelter Spin-1/2-Teilchen, einnehmen, siehe [24]. Die auftretende Energiedifferenz, beschrieben durch den Energieoperator \hat{H}_{ij} (Hamiltonian), dieser zwei Zustände, kann vereinfacht über das Austauschintegral \tilde{J} und die Spinzustände

\vec{S}_i und \vec{S}_j berechnet werden, wobei gilt:

$$\hat{H}_{ij} = -2\tilde{J}\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (2.1)$$

Für positive Austauschintegrale ($J > 0$) ist der Triplett-Zustand ($S = 1$) energetisch günstiger, woraus der Ferromagnetismus folgt. Ein negatives Austauschintegral ($J < 0$) resultiert im Singulett-Zustand ($S = 0$) ergibt sich eine antiferromagnetische Kopplung. Das Austauschintegral hängt unter anderem vom Abstand der betrachteten Spinsysteme ab und kann durch Variation des Gitterabstands, beispielsweise durch Legierung, Temperaturbehandlung oder Kompression, beeinflusst werden. Die betrachtete Austauschwechselwirkung kann durch Molekularfeldnäherung auf ein System magnetischer Momente m im thermischen Gleichgewicht erweitert werden. Für den Antiferromagnetismus ergeben sich zwei Untergitter, innerhalb eines Gitters sind dabei die magnetischen Momente parallel ausgerichtet, während die zwei Untergitter antiparallel koppeln. Die Untergitter der zu untersuchenden oxidischen Materialien unterscheiden sich in der spontanen Magnetisierung, wodurch eine Nettomagnetisierung, der Ferrimagnetismus, beobachtet werden kann. Ursache für die antiferromagnetische Kopplung der Untergitter ist der indirekte Austausch (Superaustausch), schematisch dargestellt in Abbildung 2.1.

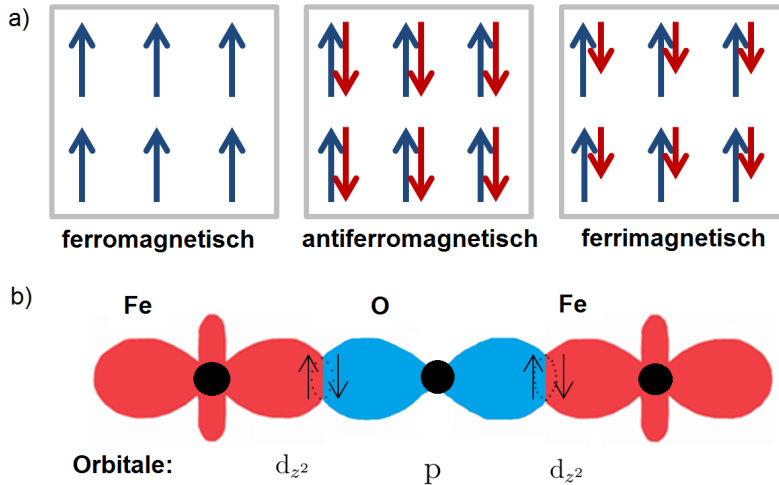


Abb. 2.1: a) Spinausrichtung für ferro-, antiferro- und ferrimagnetische Gitterkopplung. b) Antiferromagnetische Kopplung durch indirekten Austausch benachbarter Fe-Ionen über die p-Elektronen des Sauerstoffliganden nach [25, 26]

Aufgrund des Pauli-Prinzips und der Coulomb-Wechselwirkung ist ein virtuelles Hüpfen der Elektronen zwischen der Fe-O-Fe-Bindung energetisch begünstigt. Dabei richten sich die Spins der benachbarten Fe-Ionen in den d_{z^2} -Orbitalen antiparallel aus, der d-d-Überlapp geschieht über die p-Elektronen des Sauerstoffliganden. Nach den Goodenough-Kanamori-Anderson-(GKA)-Regeln ist dieser 180° -Austausch zwischen gefüllten oder leeren Orbitalen stark und antiferromagnetisch. Innerhalb eines externen Magnetfeldes \mathbf{H}_{ext} treten für einen Permanentmagneten neben der Austauschwechselwirkung weitere Energiebeiträge auf. Die Gesamtenergie des Magneten setzt sich aus

den folgenden Energiedichten bzw. Energietermen zusammen:

- Wird das volle Probenvolumen V betrachtet, folgt aus den magnetischen Momenten m die Nettomagnetisierung M der Probe. Für den Eigenwert des Energieoperators \hat{H}_{ij} die sogenannte **Austauschenergie** E_A gilt auf mikromagnetischer Längenskala:

$$E_A = A \int (\text{grad } \vec{m})^2 dV \quad (2.2)$$

wobei die materialspezifische Austauschkonstante A die Steifigkeit der magnetischen Kopplung charakterisiert.

- Die **Kristallanisotropieenergie** E_K beschreibt die Richtungsabhängigkeit der spontanen Magnetisierung bezüglich kristallographischer Richtungen. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Spin und Bahndrehimpuls der Elektronen sowie mit dem Kristallgitter können magnetische Vorzugsrichtungen (leichte Achse, engl. easy axis), die sogenannte magnetokristalline Anisotropie, entstehen. Die magnetische Vorzugsrichtung des M-Typs liegt entlang der c-Achse. Für eine rein einachsige magnetokristalline Anisotropie in hexagonalen Kristallgittern kann die Energiedichte der magnetokristallinen Anisotropie e_K berechnet werden nach

$$e_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (2.3)$$

mit K_1 und K_2 den Kristallanisotropiekonstanten und θ dem Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und der magnetischen Vorzugsrichtung. Des Weiteren gilt für einachsige Anisotropien entlang der c-Achse $K_1 > 0$ und $K_1 > -K_2$.

- Die **magnetostatische Energiedichte** e_H (Zeeman-Energie)

$$e_H = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext} \quad (2.4)$$

mit der Permeabilitätskonstanten μ_0 des Vakuums. Die Zeeman-Energie tritt für Proben in einem äußeren Magnetfeld \mathbf{H}_{ext} auf und wird minimiert durch die parallele Ausrichtung der Magnetisierung M bzw. Polarisation J entlang des externen Magnetfeldes.

Weitere wichtige Energiebeiträge, die nicht im Detail diskutiert werden, sind die Streufeldenergie, energetische Einflüsse der Magnetostraktion und die Oberflächenanisotropieenergie. Letztere wird aufgrund von Energieminimierungen durch Variation der Magnetisierung an der Oberfläche hervorgerufen. Das Verhalten im äußeren Magnetfeld ist maßgeblich von der Mikrostruktur und den damit verbundenen magnetischen Domänenkonfigurationen geprägt. Durch die Bildung von Domänen erfolgt gleichzeitig eine Erniedrigung der Streufeldenergie, die in einer Energieminimierung resultiert.

2.1.2 Domänenkonfiguration und Koerzitivfeldmechanismen

In einem Körper mit magnetischer Anisotropie tragen zur Gesamtenergie vorzugsweise die Austauschwechselwirkungsenergie, Streufeldenergie und die Kristallanisotropieenergie bei. Die Energieminimierung erfolgt durch Ausbildung magnetischer Bereiche paralleler und antiparalleler Magnetisierung (Abbildung 2.2 a) und b)). Die sogenannten Weiss'schen Bezirke bzw. Domänen

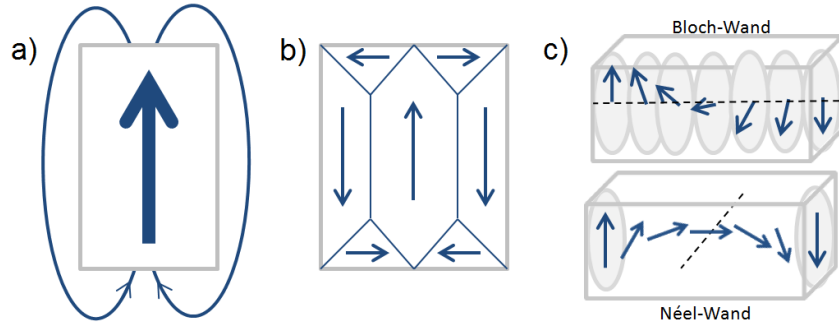


Abb. 2.2: a) Schema einer eindomänigen Probe mit hoher Streufeldenergie. b) Ausbildung energetisch günstigerer Multidomänen, wodurch die Streufeldenergie abnimmt und im Bereich der Domänenwand die Kristall- und Austauschenergie ansteigen, nach [27]. c) Rotation der Magnetisierung in Bloch- und Néel-Wänden. [28]

können mithilfe magnetischer Kraft- und Kerr-Mikroskopie beobachtet und untersucht werden. Der Übergang zwischen unterschiedlichen Domänen erfolgt entweder über eine Néel- oder Bloch-Wand. Néel-Wände zeichnen sich durch eine senkrechte Rotation der Magnetisierung zur Wand aus, Bloch-Wände hingegen durch eine parallele Rotation (beispielsweise 180°-Bloch-Wand), skizziert in Abbildung 2.2 c). Durch die Existenz von Domänenwänden wird die Streufeldenergie minimiert. Gleichzeitig steigt der Beitrag an Austausch- und Kristallanisotropieenergie an, aufgrund der rotierenden Magnetisierung innerhalb einer Domänenwand. Breite Domänenwände verringern zwar die Austauschenergie, weisen allerdings durch die rotierenden Magnetisierungen stärkere Abweichungen von der magnetischen Vorzugsrichtung auf, wodurch der Energiebeitrag der Kristallanisotropie ansteigt. Die konkurrierenden Beiträge der Austausch- und Kristallanisotropieenergie resultieren für eine 180°-Bloch-Wand in der Wandenergiedichte γ_B

$$\gamma_B = 4\sqrt{AK_1} \quad (2.5)$$

Dabei gilt für die Ausdehnung der 180°-Bloch-Wand δ_B

$$\delta_B = \pi\sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (2.6)$$

Des Weiteren kann es an der Probenoberfläche zur Bildung von Abschlussdomänen kommen, die zusätzlich zur Energieminimierung beitragen, dargestellt in Abbildung 2.2 b).

In Abbildung 2.3 sind charakteristische Domänenstrukturen dargestellt. Für dünne Schichten und

Magnetisierungen parallel zur Oberfläche werden Streifendomänen (Abbildung 2.3 a) [29]) beobachtet. Ist die Schnittfläche senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung bilden sich sternförmige

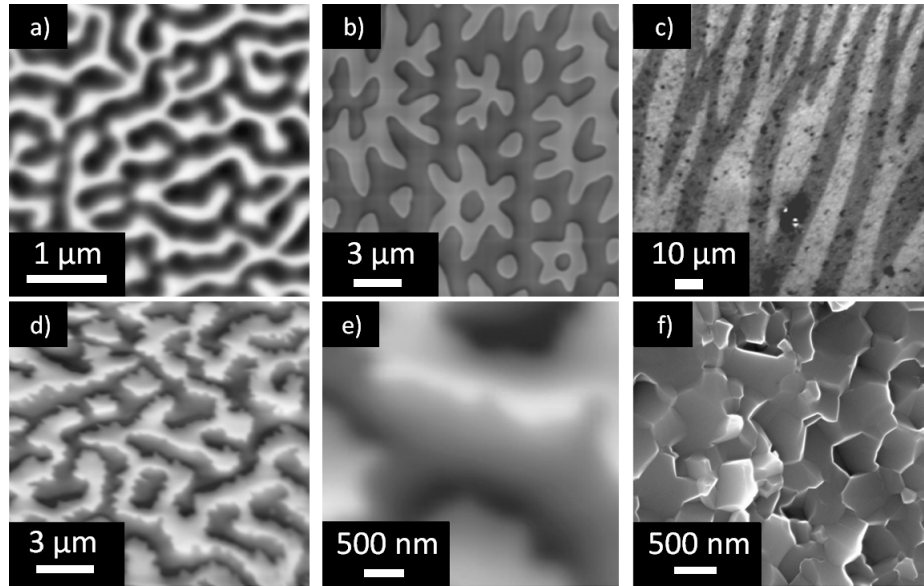


Abb. 2.3: MFM-Abbildung von a) Streifendomänen in Co/Pt-Multischichtsystemen [29] und b) Sterndomänen in einem SmCo-Volumenmagneten [29], c) Kerr-Abbildung lanzettenförmiger Domänen eines Kristalliten einer homogenisierten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Gußlegierung [20], d) und e) MFM-Abbildung von Wechselwirkungsdomänen einer warmumgeformten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe nach [21], f) Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Gefüges der in e) gezeigten Probe.

(rosettenartige) Domänen (Abbildung 2.3 b) [29]). Bei Verkipungen treten lanzettenförmige Domänen (Abbildung 2.3 c)) auf, deren Formen und Größen abhängig vom Verkipungswinkel variieren. Für Eindomänenteilchen in feinkristallinen Dauermagneten ist die Ausbildung von Domänenwänden energetisch ungünstig, d. h. die aufzubringende Wandenergie ist größer als die eingesparte Streufeldenergie. Somit existieren für Eindomänenteilchen homogene Magnetisierungen ohne die klassischen Domänenwände an den Kristallgrenzen. Für isolierte kugelförmige Teilchen kann der kritische Eindomänenradius r_{krit} nach [22] berechnet werden

$$r_{krit} = \frac{9\mu_0\gamma_B}{J_s^2} \quad (2.7)$$

mit der Sättigungspolarisation J_s . Ferner konnten langreichweitige magnetostatische Wechselwirkungen beobachtet werden, die zur Ausbildung sogenannter Wechselwirkungsdomänen in feinkristallinen Gefügen (Korngrößen $\lesssim r_{krit}$) führen, wie unter anderem in [21] gezeigt. Die Wechselwirkungsdomänen weisen eine deutlich größere laterale Ausdehnung auf als das darunterliegende Gefüge, dargestellt in Abbildung 2.3 d)-f).

Koerzitivfeldmechanismen:

Der Entmagnetisierungsverlauf und der damit verbundene Härtungsmechanismus permanentmagnetischer Werkstoffe sind abhängig von der Domänenwandbeweglichkeit. Für Körner oberhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße werden zwei Mechanismen beobachtet. Einerseits tritt in NdFeB, SmCo₅ und SrFe₁₂O₁₉ der nukleations-dominierte Koerzitivfeldmechanismus auf. Durch Anlegen eines Gegenfeldes (Nukleationsfeldstärke H_n) entstehen an energetisch günstigen Bereichen, beispielsweise Kristalldefekt und Grenzflächen, Nukleationskeime umgekehrter Magnetisierung. Eine weitere Erhöhung des äußeren Feldes oberhalb von H_n führt zum Wachstum des Nukleationskeimes und zur weiteren Ausbreitung der Domäne. Wie schnell dabei die spontane, teils kaskadenartige Ummagnetisierung stattfindet, hängt unter anderem von den Korngrößen und der Homogenität des Gefüges ab.

Andererseits kann in Sm₂Co₁₇ der sogenannte pinningdominierte Härtungsmechanismus beobachtet werden. Bei diesem wird die Beweglichkeit der Domänenwände vorzugsweise durch das Festhalten (attraktives und repulsives Pinning) an Kristalldefekten dominiert. Erst nach Überwindung der Störstellen durch höhere äußere Magnetfelder breiten sich die Domänenwände aus [20, 28]. Nachvollzogen werden kann dies anhand der Neukurve, die ausführlicher im anschließenden Unterkapitel 2.1.3 dargestellt und diskutiert wird.

Im Bereich der Eindomänenteilchengröße gehen die diskutierten Härtungsmechanismen über in eine spontane kohärente Ummagnetisierung. Aufgrund der hohen Wandenergie werden keine Domänenwände zwischen den Körnern beobachtet, wodurch ein Ausbreiten der Domäne unterdrückt wird. Der Koerzitivfeldmechanismus ist bestimmt durch eine kohärente Ummagnetisierung der einzelnen uniform magnetisierten Körner. Da im Allgemeinen für die kohärente Ummagnetisierung höhere externe Magnetfelder benötigt werden und dies mit einer Erhöhung der Koerzitivfeldstärke einhergeht, sind für leistungsstarke Magnetwerkstoffe Korngrößen im Eindomänenteilchenbereich anzustreben. Die maximale intrinsische Koerzitivfeldstärke ${}_iH_c$ eines einzelnen, isolierten Korns kann mithilfe des Anisotropiefeldes H_a ($H_a = 2\alpha K_1/M_s$) und des Entmagnetisierungsfeldes H_d ($H_d = \beta M_s$) approximiert werden, wobei gilt [6], [12]

$${}_iH_c = H_a - H_d = \frac{2\alpha K_1}{M_s} - \beta M_s \quad (2.8)$$

Somit trägt neben der materialspezifischen Kristallanisotropiekonstanten K_1 , der Sättigungsmagnetisierung M_s und dem partikelgrößenabhängigen Faktor α , im zweiten Term der Formfaktor β zur Koerzitivfeldstärke bei. Dieser ist abhängig vom Entmagnetisierungsfaktor N , genauer vom Seitenverhältnis W/t (W : Breite, t : Höhe) der Körner. Für die hexagonalen Ferritplättchen ergibt sich, dass eine möglichst geringe laterale Ausdehnung in der Basalebene anzustreben ist [6].

2.1.3 Hysteresekurve und austauschgekoppelte Nanokomposite

Im folgenden Unterkapitel werden die vorgestellten Domänenwandbewegungsprozesse anhand der Auf- und Entmagnetisierungskurven verifiziert sowie die charakteristischen Kennwerte und der spezifische Verlauf der Polarisation J und magnetischen Flussdichte B im äußeren Magnetfeld H beschrieben. Dabei ist die magnetische Antwort (Polarisation) des Magnetwerkstoffs innerhalb eines äußeren Feldes geprägt von Interaktionen zwischen Austauschwechselwirkung, Kristallanisotropie und magnetostatischen Wechselwirkungen. Anschließend erfolgt eine kurze Betrachtung austauschgekoppelter Nanokomposite.

Magnetische Neukurve und äußere Hystereseschleife:

Für den thermisch entmagnetisierten Zustand, Abbildung 2.4 a) i, ist die Summe über alle Bereiche unterschiedlicher Magnetisierung innerhalb der Probe, und somit die Nettopolarisation, null. Dabei kommt es zur Ausbildung der oben beschriebenen Domänen. Die Magnetisierung wird für Dauermagnetwerkstoffe durch Polarisation $J = \mu_0 M$ (in T) angegeben. Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes führt zur Domänenvergrößerung aufgrund reversibler Wandverschiebungen ii in Feldrichtung. Durch die weitere Erhöhung des externen Magnetfeldes treten zunächst irre-

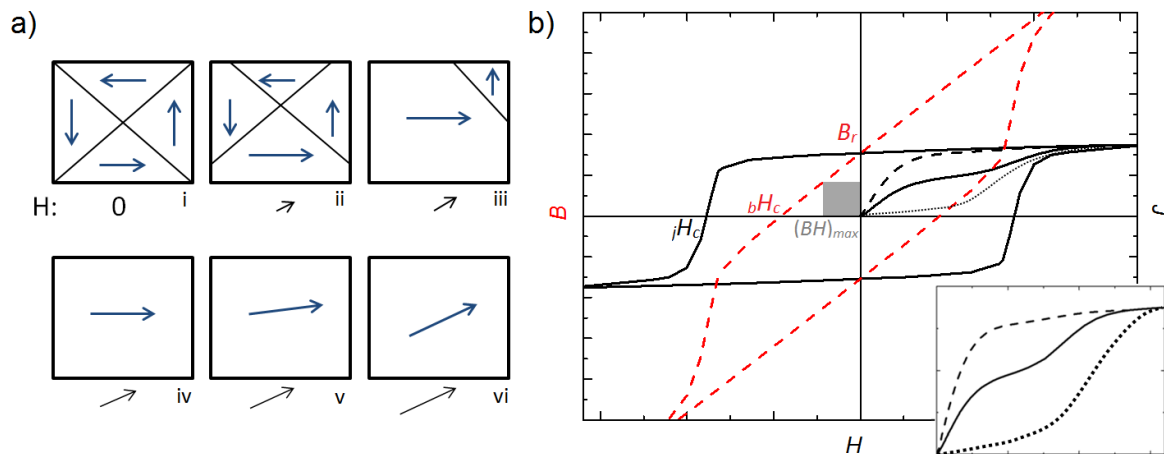


Abb. 2.4: a) Domänenausbreitung und Drehprozesse entlang der Neukurve aus dem thermisch entmagnetisierten Zustand nach [30]. b) B - H - und J - H -Hystereseschleife mit Neukurven unterschiedlicher Magnettypen.

versible Wandverschiebungen iii–iv auf, bevor reversible und irreversible Drehprozesse einsetzen, Abbildung 2.4 a) v. Dabei können sprunghafte Domänenrotationen in Richtung magnetischer Vorzugsrichtungen gemessen werden. Die weitere Erhöhung des externen Magnetfeldes führt zu einer vollständigen parallelen Spinausrichtung in Feldrichtung und mündet in der Sättigungspolarisation vi. Für die unterschiedlichen Koerzitivfeldmechanismen ist vor allem der Neukurvenverlauf der Wandverschiebungen i–iv charakteristisch. Pinningdominierte Magnete weisen zunächst einen sehr flachen Neukurvenverlauf auf, Abbildung 2.4 b), gepunktete Neukurve. Aufgrund starken Domänenwandpinnings sind erhöhte äußere Magnetfelder nötig, um die Ausbreitung der Domänenwände

zu ermöglichen, infolge deren erst ein Anstieg von J zu beobachten ist. Da für nukleationsgetriebene Magnete das Austreiben der Domänen bzw. die Domänenwandbewegung bei deutlich geringeren externen Magnetfeldern erfolgt, ist ein deutlich schnellerer Anstieg der Polarisierung (hohe Anfangssuszeptibilität) gegeben, Abbildung 2.4 b) gestrichelte Neukurve. Der zweistufige Verlauf der durchgezogenen Neukurve konnte unter anderem in feinkristallinen NdFeB-Magneten [31] und [20] beobachtet werden. Die genauen Aufmagnetisierungsmechanismen des zweistufigen Neukurvenverlaufs werden in Kapitel 5.3 an Hexaferritkompositen erläutert und durch Gefügeuntersuchungen und anhand magnetkraftmikroskopischer Bilddaten verifiziert. Das Abschalten des äußeren Feldes resultiert für permanentmagnetische Werkstoffe in einer Restmagnetisierung, die sogenannte Remanenzflussdichte B_r . Für die magnetische Flussdichte B und Polarisierung J gilt der physikalische Zusammenhang

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + J \quad (2.9)$$

und somit nach Abschalten des externen Feldes ($H = 0$) $B_r = J_r$. Des Weiteren ist die Remanenz bestimmt durch die Phasenreinheit, Sättigungspolarisation und durch mikrostrukturelle Faktoren wie Ausrichtungsgrad der Körner und die relative Dichte.

Als physikalische Ursache werden zunächst Entmagnetisierungsprozesse in fehlorientierten Körnern beobachtet. Das Anlegen eines Gegenfeldes führt zu den oben beschriebenen Ummagnetisierungsprozessen, die stark vom jeweiligen Härtungsmechanismus abhängen. Die weitere Erhöhung des Gegenfeldes, bis zur Koerzitivfeldstärke, führt zur Entmagnetisierung des Permanentmagneten. Dabei ist die Form der Entmagnetisierungskurve stark abhängig von der jeweiligen Mikrostruktur. Ein hoher Anteil von Eindomänenteilchen mit hohem Ausrichtungsgrad resultiert in einer rechteckigen Entmagnetisierungskurve, aufgrund eines simultanen, kaskadenartigen Ummagnetisierung der Kristallite. Für heterogene Korngrößen ist, aufgrund kontinuierlicher Domänenwandbewegungen und Umschaltprozesse, vor Erreichen der Koerzitivfeldstärke eine stetige Abnahme der Polarisierung charakteristisch.

Es können zwei Koerzitivfeldstärken jH_c und bH_c definiert werden, dargestellt in Abbildung 2.4. Während nach Anlegen von bH_c zwar das Feld des Permanentmagneten kompensiert wird, existiert nach Ausschalten des externen Magnetfeldes weiterhin eine Restmagnetisierung. Aufgrund von Drehprozessen, Wandverschiebungen und Selbstentmagnetisierungen kann auch nach Anlegen der höheren Koerzitivfeldstärke jH_c keine 100 % Entmagnetisierung gewährleistet werden. Im weiteren Verlauf entspricht die Angabe der Koerzitivfeldstärke H_c der oben definierten Koerzitivfeldstärke jH_c . In [21] wird gezeigt, wie aus dem Sättigungszustand iterativ das genaue Gegenfeld (dc-Feld) bestimmt wird, das zur vollständigen Entmagnetisierung nötig ist. Dieses Verfahren wird in Kapitel 5.3.3 verwendet, um die Domänenkonfiguration während der Aufmagnetisierung aus dem dc-entmagnetisierten Zustand durch MFM-Messungen zu untersuchen.

Wird das externe Gegenfeld weiter erhöht, stellt sich die negative Sättigungspolarisation ein. Die beschriebene Hysterese, beginnend im gesättigten Zustand, wird auch als äußere Hystereseschleife bezeichnet. Theoretisch existieren innerhalb der äußeren Hystereseschleife unendlich viele innere Hysteresen (engl. minor loops). In Abhängigkeit vom zuvor angelegten Magnetfeld H_i stellt sich nach Ausschalten des Magnetfeldes eine zugehörige Restmagnetisierung B_{r,H_i} ein.

Eine weitere wichtige Kenngröße von Permanentmagneten ist das Energieprodukt $(BH)_{max}$. Es ergibt sich aus der maximalen Fläche unterhalb der B - H -Hysterese im zweiten Quadranten, symbolisch durch die graue Fläche in Abbildung 2.4 b) dargestellt. Physikalisch ist es ein Maß für die gespeicherte magnetische Feldenergie im Magneten (Energie/Volumen).

Austauschgekoppelte Nanokomposite:

Die magnetischen Kennwerte, insbesondere die Remanenz, können durch die quantenmechanische Austauschkopplung einer hart- und weichmagnetischen Phase erhöht werden. Dabei kann bei leichtem Rückgang der Koerzitivfeldstärke eine signifikante Erhöhung des Energieprodukts erreicht werden, schematisch dargestellt in Abbildung 2.5 a). Ausführliche Beschreibungen und

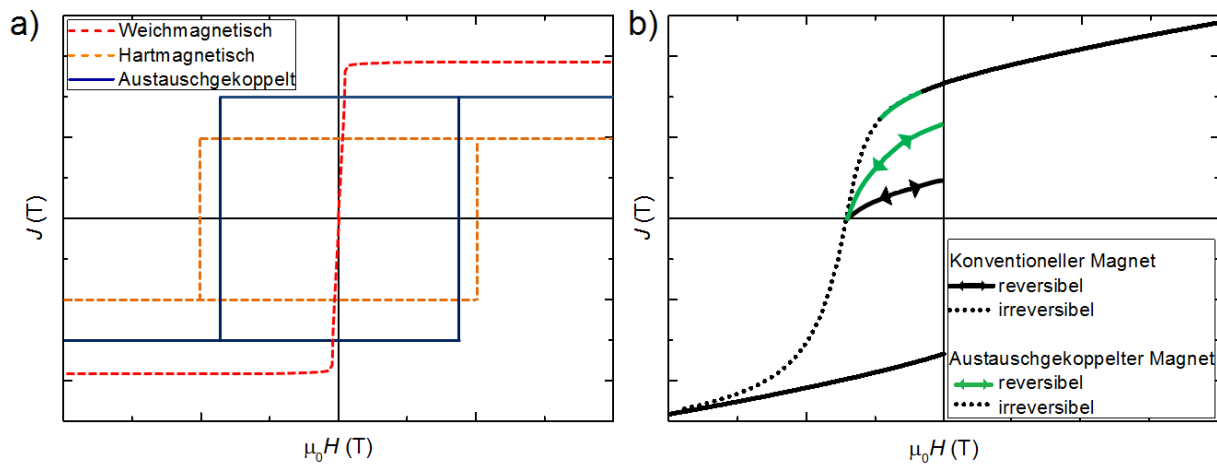


Abb. 2.5: a) Schematische Darstellung der J - $\mu_0 H$ -Hystereseschleife eines austauschgekoppelten Komposits im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien. b) Verhalten der reversiblen und irreversiblen Prozesse in einem konventionellen und austauschgekoppelten Magneten nach [32].

Berechnungen des sogenannten Exchange-Spring-Magneten erfolgten unter anderem von Kneller und Hawig [33] sowie von Skomski und Coey [34]. Zur gleichen Zeit konnten erste experimentelle Nachweise für die quantenmechanische Wechselwirkung in zweiphasigen Kompositen durch Coehoorn [35] und Schneider [36] erbracht werden. Dabei sind nanoskalige Ausgangsmaterialien die Voraussetzung für die Kopplung der hart- und weichmagnetischen Phase. So zeigte Skomski [34] in einer theoretischen Betrachtung, dass eine effektive Kopplung nanoskaliger Körner im Bereich der Austauschlänge erreicht werden kann. Die magnetischen Momente der weichmagnetischen Phase werden durch die hochkoerzitive Phase im Randbereich stabilisiert. Aufgrund des gehinderten Schaltens der weichmagnetischen Phase ist eine Erhöhung der Remanenz zu beobachten. Wie

oben beschrieben, weist ein konventioneller Permanentmagnet nach Anlegen des Koerzitivfeldes und anschließendem Ausschalten des externen Feldes eine Restmagnetisierung auf. Für austauschgekoppelte Systeme drehen die gekoppelten weichmagnetischen Momente ebenfalls und tragen zu einer signifikanten Erhöhung der Restmagnetisierung bei, schematisch dargestellt in Abbildung 2.5 b) nach [32]. Für rein weichmagnetische Materialien ist nach Anlegen eines Gegenfeldes und anschließendem Ausschalten keine Restmagnetisierung zu erwarten.

2.2 M-Typ Hexaferrit

Im Folgenden wird die Kristallstruktur hexagonaler Ferritsysteme genauer analysiert. Hierbei stehen die Kristallstruktur und Phasenbildung des M-Typ Hexaferrits im Vordergrund. Ausführlich wird auf das Materialsystem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und auf mögliche Materialsubstitutionen eingegangen. Diese haben direkte Auswirkungen auf die Kristallstruktur bzw. Gitterparameter und beeinflussen dadurch die magnetischen Eigenschaften. In Kapitel 2.2.2 werden die in Kapitel 2.1 beschriebenen magnetischen Phänomene bezüglich des M-Typ Hexaferrits betrachtet.

2.2.1 Kristallstruktur

Bereits im Jahr 1925 fanden erste Beschreibungen der magnetischen Magnetoplumbitstruktur durch Aminoff [37] statt. Seitdem werden verschiedenste hexagonale Ferritsysteme erforscht und weiterentwickelt. Neben dem X- ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$), Y- ($\text{Ba}_2\text{MeFe}_{12}\text{O}_{22}$), Z- ($\text{Ba}_6\text{Me}_4\text{Fe}_{48}\text{O}_{82}$) und U-Typ ($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$) haben sich vor allem der M- (beispielsweise $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) und W-Typ ($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$) als permanentmagnetische Materialklasse herauskristallisiert. Die vielfältige Variation der Kristallstruktur ist vorzugsweise bedingt durch die unterschiedliche Anordnung von O- und Ba- bzw. Sr-Lagen. Es kommt zur Ausbildung und Anordnung materialspezifischer Blöcke, die im Folgenden detaillierter für den M-Typ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Raumgruppe $P6_3/mmc$) betrachtet werden, dargestellt in 2.6 [38].

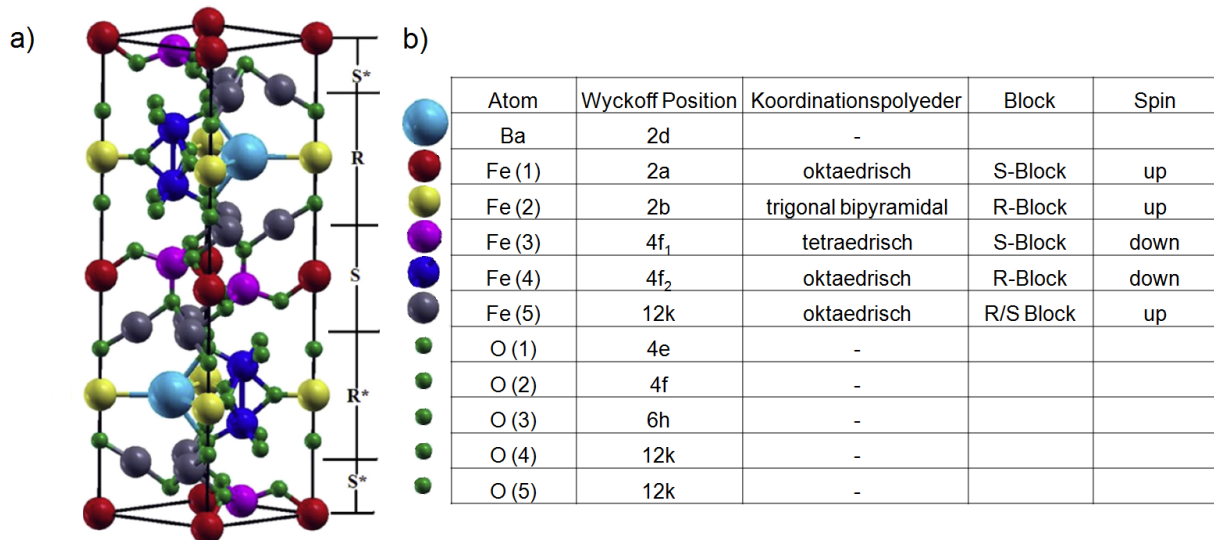
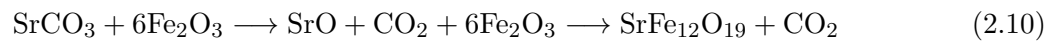


Abb. 2.6: a) Kristallstruktur des M-Typ Hexaferrits nach [38]. b) Gitterplätze der einzelnen Atome mit Molekülgeometrie und Spinausrichtung der Fe-Atome.

Die Gitterparameter der hexagonalen Kristallstruktur weisen Längen auf von $a = 5,8844 \text{ \AA}$ (Gitterachse der hexagonalen Ebene) und $c = 23,06 \text{ \AA}$ (Gitterachse senkrecht zur hexagonalen Ebene). Die Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten; dabei kann die Elementarzelle in S- und R-Blöcke unterteilt werden. Der S-Block besteht aus zwei Spinelleinheiten mit der Zusammensetzung

$\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8^{2-}$ [38]. Darin existieren zwei O-Lagen mit jeweils vier O-Atomen, zwischen denen jeweils drei Metall- bzw. Fe-Atome ($2a$, $4f_1$ und $12k$) lokalisiert sind. Zwei der Fe-Kationen nehmen eine tetraedrische Molekülgeometrie zusammen mit vier O-Anionen in ihrer Umgebung ein. Die vier weiteren Fe-Kationen zeigen eine oktaedrische Molekülgeometrie auf (umgeben von sechs O-Anionen). Der R-Block beinhaltet drei O-Lagen mit jeweils vier O-Atomen; in der mittleren Sauerstofflage ist das vierte O-Atom durch ein größenähnliches Ba- bzw. Sr-Atom ersetzt. Die Zusammensetzung beträgt somit $\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11}^{2-}$ (Fe-Atome: $2b$, $4f_2$ und $12k$). Die Substitution von O durch Ba führt zu einer Asymmetrie bezüglich der Anionenanzahl, durch die fünf oktaedrische Molekülgeometrien ($12k$, $4f_2$) und eine trigonal bipyramidale Molekülgeometrie ($2b$ mit fünf O-Anionen) der Fe-Atome entstehen, dargestellt in Abbildung 2.6 a) und b). Die gesamte Kristallstruktur kann somit als RSR^*S^* beschrieben werden. Die mit Asterisk * gekennzeichneten Blöcke sind 180° um die c-Achse rotiert. Des Weiteren entspricht S^* an den Einheitszellenenden der 180° -Rotation von $\text{S}/2$ (plus $2 \times 1/8$ Fe-Atome zum Schließen der Gitterstruktur).

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verhältnis von $\text{SrO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 6$ [39] zur Synthese der M-Typ Hexaferritphase verwendet. Die Berechnung der stöchiometrischen Einwaage von SrCO_3 und Fe_2O_3 zur Synthese von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ erfolgte mithilfe der Reaktionsgleichung:



In Abbildung 2.7 wird das SrO - FeO - Fe_2O_3 -Phasendiagramm gezeigt. Es ist ersichtlich, dass bis zu Kalzinierungstemperaturen von 1200°C ein Zweiphasensystem aus M-Typ und $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ vorliegt. Oberhalb von 1206°C findet die einphasige Synthese des M-Typ Hexaferrits statt. Ebenfalls sind dem Phasendiagramm die Synthesebedingungen für X- und W-Typen zu entnehmen. Die Phasendiagramme substituierter Hexaferrite weichen stark von dem oben gezeigten ab beispielsweise wird in [40] das komplexe Phasendiagramm La-substituierter Hexaferrite gezeigt. Eine ausführliche Übersicht über die Phasenbeziehungen und Strukturen substituierter Hexaferrite für optimierte Dauermagnetwerkstoffe ist in der gleichnamigen Dissertation [41] gegeben.

Die Substitution unterschiedlicher Elemente führt sowohl strukturell, beispielsweise durch Modifikation der Atomabstände und Gitterparameter, als auch magnetisch zu Veränderungen der Hexaferrite. Bevor unterschiedliche Substitutionen und ihre Auswirkungen auf den Hexaferriten diskutiert werden, sind im folgenden Unterkapitel 2.2.2 die Grundlagen für die magnetischen Eigenschaften des M-Typs zusammengefasst.

2.2.2 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Moment der Hexaferrite resultiert aus einer ferrimagnetischen Kopplung (siehe Superaustausch Kopplung) verschiedener Fe-Atome über die benachbarten O-Atome in der Einheitszelle. In Abbildung 2.6 a) sind innerhalb der Kristallstruktur die fünf unterschiedlichen

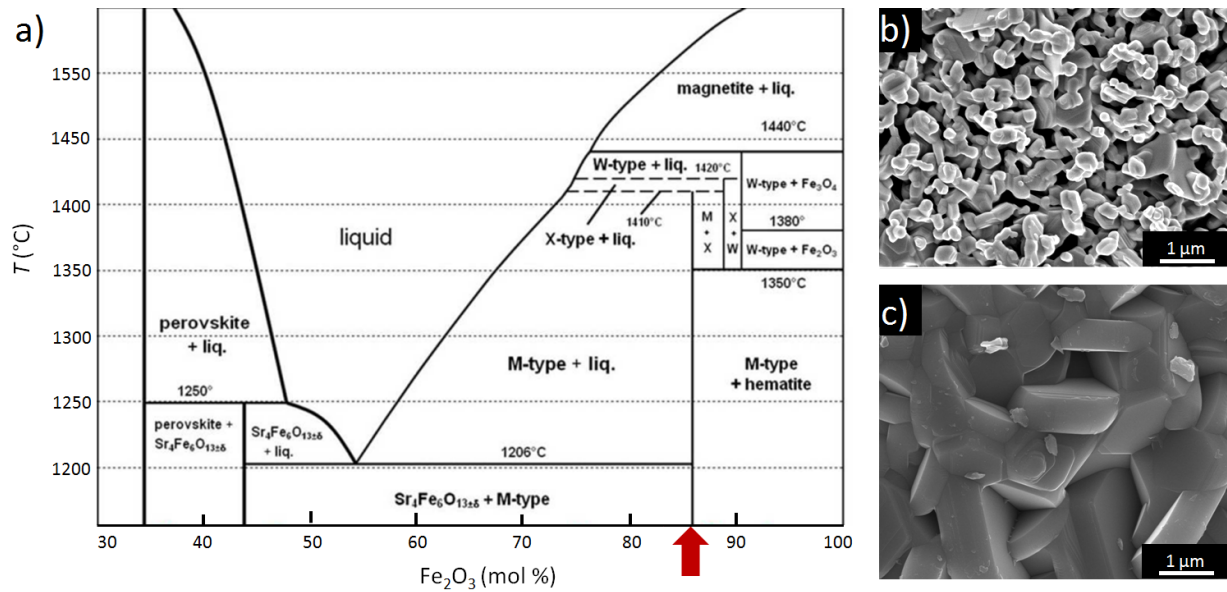


Abb. 2.7: a) Pseudobinäres Phasendiagramm $\text{SrO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ nach [41] und Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Hexaferritpartikeln nach b) 1110 °C- und c) 1250 °C-Kalzinierung.

Eisenpositionen (2a, 2b, 4f₁, 4f₂ und 12k) farblich gekennzeichnet. Die Übersicht in Abbildung 2.6 b) gibt zudem die Spinrichtung der jeweiligen Fe-Atome an. Nach den Hundschen Regeln ist das 3d⁶-Orbital von Fe mit fünf e⁻ gleicher Spinrichtung besetzt und resultiert somit in 5 μ_B (bohrsches Magneton $\mu_B = 9,274009 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$) pro Fe-Atom. Die Fe-Atome auf den Positionen 4f₁ und 4f₂ weisen dabei einen Spin-down auf, insgesamt existieren somit 8 Fe-Atome mit Spin-down pro Einheitszelle. Für die restlichen 16 Fe-Atome ist der Spin-up, wodurch ein resultierendes Moment von acht x 5 μ_B (Fe-Atome mit Spin-up) und somit eine Nettomagnetisierung existiert.

Die magnetisch leichte Richtung (easy axis) ist für den M-Typ entlang der c-Achse der hexagonalen Kristallstruktur. Für die makroskopischen ($\gtrsim 1 \mu\text{m}$) hexagonalen Körner ist die leichte Richtung senkrecht zur Basalebene, gezeigt in den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen 2.7 b) und c). Mithilfe des kollinearen Gorter-Modells [42] lässt sich die Sättigungsmagnetisierung bei 0 K approximieren, wobei gilt

$$M_s = \frac{m \cdot \mu_B \cdot N_A}{M_{mol}} = 105,2 \text{ Am}^2/\text{kg} \text{ (670 mT)} \quad (2.11)$$

mit m der Anzahl resultierender Fe-Atome mit Spin-up innerhalb der Einheitszelle, der Avogadro-Konstante $N_A (= 6,022140 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})$ und der molaren Masse M_{mol} . Aufgrund der temperaturabhängigen Sättigungsmagnetisierung M_s von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ beträgt M_s bei Raumtemperatur nur ca. 71 Am²/kg (460 mT) [39]. Ursächlich sind thermische Schwingungen der Atome, die in einem kontinuierlichen Rückgang der Sättigungsmagnetisierung resultieren. Die Substitution der Spin-down-Fe-Atome (4f₁ und 4f₂) durch Elemente mit geringeren magnetischen Momenten führt

instantan zu einer Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung. Beispielsweise können Elemente mit erhöhter e^- -Anzahl innerhalb der d-Orbitale verwendet werden. Ausführliche Forschungsarbeiten wurden mit Cu^{2+} - ($3d^9$ mit $1 \mu_B$), Zn^{2+} - ($3d^{10}$ mit $0 \mu_B$) und Co^{2+} -Substitutionen ($3d^7$ mit $3 \mu_B$) durchgeführt, erforscht unter anderem in [43–45]. Des Weiteren ist es möglich, Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu reduzieren, beispielsweise durch Substitution von Sr^{2+} durch La^{3+} [46–48]. Gleichzeitig führt die Substitution zu einer Verkürzung des Gitterparameters c , wodurch die stark antiferromagnetische Kopplung der Fe^{3+} -Ionen auf den Positionen $2b$ und $4f_2$ abgeschwächt wird. In Kombination mit den zwei vorgestellten Substitutionsmöglichkeiten können signifikante Verbesserungen bezüglich der Sättigungsmagnetisierung erreicht werden, unter anderem erforscht an den Materials substitutionen LaCo [49] und LaZn [50], eine allgemeine Übersicht über die vielfältigen Forschungsarbeiten zu Ferritsubstitutionen und deren Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften findet sich in [13].

Die Koerzitivfeldstärke der Hexaferrite ist abhängig von verschiedenen Faktoren, die durch Substitutionen, Kristallitsynthese und bei der Sinterung durch Additivzugaben beeinflusst werden können. In erster Näherung gilt der in Gleichung 2.8 gezeigte Zusammenhang zwischen Koerzitivfeldstärke H_c , Anisotropiefeld H_a und Entmagnetisierungsfeld H_d . Dominiert wird die Koerzitivfeldstärke von der magnetokristallinen Anisotropie (siehe Kapitel 2.1.1). Die Anisotropiekonstante K_1 von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ beträgt nach [6] $0,357 \text{ MJ/m}^{-3}$, woraus sich ein Anisotropiefeld H_a von ca. 1500 kA/m ($1,9 \text{ T}$) ergibt. Die Substitution von Fe^{3+} durch Al^{3+} führt ebenfalls zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke. In [51] wird gezeigt, dass in Abhängigkeit von der Al-Substitution x die magnetokristalline Anisotropiekonstante K_1 leicht sinkt, wobei gilt

$$K_1(x) = \frac{K_1(0) \cdot (24 - 4x)}{24} \quad (2.12)$$

mit der magnetokristalline Anisotropiekonstante $K_1(0) = 3,57 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ für reines $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Aufgrund der Tatsache, dass Al^{3+} vorzugsweise die Fe^{3+} Positionen $2a$ und $12k$ besetzt (siehe [52]), kommt es gleichzeitig zur starken Abnahme der Sättigungsmagnetisierung (Reduzierung des magnetischen Moments pro Einheitszelle), die somit ausschlaggebend für den Anstieg der Koerzitivfeldstärke ist. Die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung durch die Al^{3+} -Substitution x kann für $x < 6$ approximiert werden mit [51]

$$M_s(x) = \frac{M_s(x = 0) \cdot (12 - 3x)}{12} \quad (2.13)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung $M_s(x = 0) = 380 \text{ emu/cm}^3$ für unsubstituiertes $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Aus Gleichung 2.8 ist ersichtlich, dass die Koerzitivfeldstärke ebenfalls von der Form der Kristallite abhängig ist. Theoretisch sollten stäbchenförmige Kristallite (longitudinal, Entmagnetisierungsfak-

tor $N = 0$) im späteren Gefüge angestrebt werden, wodurch sich die Koerzitivfeldstärke erhöht. Prozesstechnisch sind aufgrund des bevorzugten Kristallwachstums entlang der Basalebene im Idealfall kugelförmige bzw. kubische Kristalle zu erreichen (Entmagnetisierungsfaktor $N = 1/3$ für Kugelform).

Beispielsweise steigt nach Gleichung 2.8 die Koerzitivfeldstärke für $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nach einer theoretisch Betrachtung von 533 kA/m (670 mT) (dünne Plättchen) auf 716 kA/m (900 mT) für sphärische Kristallite. Beeinflusst werden kann die Form der Kristallite bei der Pulverherstellung durch unterschiedliche Syntheseprozesse und Variation von Syntheseparametern.

Im anschließenden Sinterprozess wird durch die Zugabe von Sinteradditiven, beispielsweise durch CaO, das Kornwachstum so gesteuert, dass idealerweise die Ausdehnung entlang der Basalebene unterdrückt wird, somit verstärkt kubisches Kornwachstum stattfindet und eine hohe Dichte erreicht wird. Darüber hinaus reduziert die Zugabe von SiO_2 das Kornwachstum. Kools *et al.* führten zur Klärung der Kornwachstumshemmung den sogenannten RIGGI-Mechanismus (engl. Reaction Induced Grain Growth Inhibition [6]) ein. Das Model betrachtet dabei eine chemische Kraft (in Abhängigkeit vom Parameter $y = \text{SiO}_2 : \text{SrO}_{\text{Überschuss}}$), die der Minimierung der Oberflächenenergie entgegenwirkt. Die Sinteradditive liegen ab Temperaturen von ca. 1200 °C als Flüssigphase vor, die die Hexaferritkörner umschmiegelt, dabei ist das Verhältnis SrO zu SiO_2 und der Anteil an CaO entscheidend [6, 53]. In [53] konnte entlang der Tripelpunkte und Korngrenzen eine deutliche Erhöhung von Ca und Reduzierung von Fe nachgewiesen werden, gezeigt in Abbildung 2.8 a).

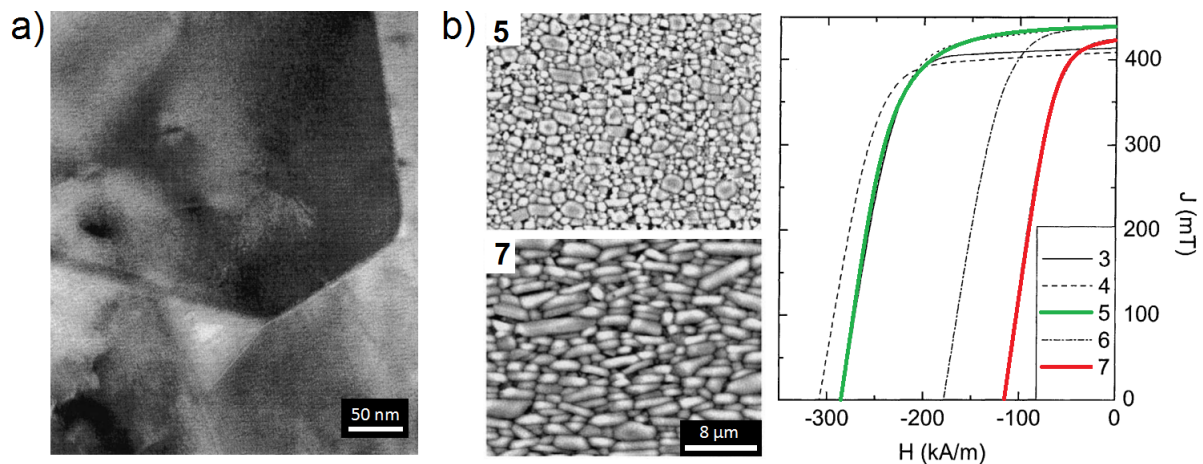


Abb. 2.8: a) TEM-Aufnahme aus [53] zum Nachweis der lokalen Anreicherungen von Ca und Si in Tripelpunkten und entlang der Korngrenzen. b) Gefüge nach der Zugabe von unterschiedlichem CaO- und SiO_2 -Gehalt für Hexaferrit nach 1280 °C-Sinterung. Das $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ -Verhältnis beträgt für die Probe 5 gleich 1 (jeweils 50 wt%) und für die Probe 7 gleich 0,33 (0,25 wt% zu 0,75 wt%).

Allerdings konnte aufgrund der geringen Auflösung der EDX-Messung nicht eindeutig der Si-Gehalt entlang der Korngrenzen quantifiziert werden, bedingt durch den Überlapp der Sr- L_{α} - und Si- K_{α} -Signale. Des Weiteren wird in [53, 54] gezeigt, wie bereits kleine Variationen des $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ -

Verhältnisses das Kornwachstum und die magnetischen Eigenschaften signifikant verändern, dargestellt in Abbildung 2.8 b). Industriell wird ca. 1 wt% CaSiO_3 [55] eingesetzt, um die Koerzitivfeldstärke zu steigern und durch optimiertes, homogeneres Kornwachstum beim Sinterprozess einen erhöhten Orientierungsgrad der Körner entlang der Vorzugsrichtung zu erreichen, der in einer erhöhten Remanenz resultiert. Ein höherer Gehalt an CaSiO_3 verbessert zwar die Koerzitivfeldstärke, resultiert aber aufgrund einer verstärkten Porosität in geringeren Dichten und Remanenzflussdichten. Nach [6] ist die Remanenzflussdichte abhängig von der Sättigungspolarisation J_s und mikrostrukturellen Faktoren, insbesondere von dem Festkörpervolumenanteil v , dem Volumenanteil der Hexaferritphase s und dem Ausrichtungsgrad f , wobei gilt

$$B_r = fsvJ_s \quad (2.14)$$

Dabei hängt s vom Anteil von Zweitphasen ab und f von der offenen Porosität nach dem Sintern. Eine möglichst hohe Dichte kann durch ein optimiertes Sinterprofil erreicht werden. So muss beim Zusatz der angesprochenen Sinteradditive CaSiO_3 eine höhere Temperatur aufgrund der kornwachstumshemmenden Funktion verwendet werden. Ebenso ist zu beachten, dass durch Variation von Mahlschritten und Mahldauer die spezifische Partikeloberfläche stark variiert und der CaSiO_3 -Gehalt jeweils angepasst werden muss. Dies hat zur Folge, dass nach Anpassung des CaSiO_3 -Gehalts das Sinterprofil erneut auf optimales Kornwachstum und höchstmögliche Dichte untersucht werden muss. Somit ergibt sich für jedes Pulver eine individuelle Optimierung der keramischen Mikrostruktur durch Mahlprozess, Additivzugabe und Sinterprofil, womit weiteres Potenzial zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften des Hexaferrits durch die optimale Partikel- und Kornprozessierung gegeben ist. Um einen möglichst hohen Ausrichtungsgrad f zu erreichen, wird prozesstechnisch der Hexaferritschlicker (Suspension mit ca. 30 % Restfeuchte) innerhalb eines Magnetfeldes von ca. 0,9 T axial verpresst und die Restfeuchte über eine Filteranlage abgesaugt.

Wie bereits beschrieben, ist die Kristallitgröße ein entscheidender Parameter bei der Betrachtung des Härtungsmechanismus in Dauermagnetwerkstoffen. Für den Hexaferrit wird in der Literatur vorzugsweise der nukleationsgetriebene Härtungsmechanismus diskutiert [6]. Ebenfalls existieren vereinzelt Arbeiten [18, 19] über den Einfluss von Pinningzentren. Wie bereits diskutiert, gehen die beiden Härtungsmechanismen für Eindomänenteilchen über in eine kohärente Spinummagnetisierung. Diese resultiert in einer Erhöhung der Koerzitivfeldstärke. Somit ist beim Pulverherstellungsprozess und bei der späteren Sinterung eine Partikel- bzw. Korngrößenverteilung unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße anzustreben. Bezüglich einer optimalen Mahlung wurde der Einfluss oberflächenaktiver Mahlzusätze analysiert [39]. Dabei konnte eine Reduzierung der Agglomeration sehr feiner Partikel beobachtet werden, wodurch neben der Koerzitivfeldstärke auch der Ausrichtungsgrad verbessert wird; hierzu erfolgt eine genauere Betrachtung im folgenden Ka-

pitel. Zusammenfassend sind in Tabelle 2.1 wichtige Kenngrößen und intrinsische Eigenschaften von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ im Vergleich zu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aufgelistet.

Tab. 2.1: Intrinsische Eigenschaften und magnetische Kenngrößen von Hexaferrit im Vergleich zu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aus [6], $H_{cJ}(\text{max.})$ berechnet für $N = 1/3$. Weitere Untersuchungen und Übersichten der magnetischen Kenngrößen und intrinsischen Eigenschaften unterschiedlicher $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Verbindungen finden sich in [2, 56, 57].

Magnetmaterial	A (pJ/m)	J_s (T)	K_1 (MJ/m ³)	H_a (T)	D_c (nm)	T_C (K)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	6	0,480	0,357	1,88	580	750
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	12,4	1,6	5,05	6,25	280	580
Magnetmaterial	B_r (T)	H_c (T)	$(BH)_{\text{max.}}$ (kJ/m ³)	α_{B_r} (%/K)	$\alpha_{H_{cJ}}$ (%/K)	$H_{cJ}(\text{max.})$ (T)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,42	0,34	34	-0,18	0,36	1,72
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1,20	> 1,256	280	-0,13	-0,6	7,32

2.3 Aktueller Stand der Technik

Die Vielfalt von Substitutionsmöglichkeiten, Mahlvariationen, Sinteradditiven und Sinterparametern zur Erhöhung der magnetischen Kennwerte ermöglichte in den letzten 80 Jahren eine Fülle von Forschungsarbeiten und stetige Verbesserungen in der industriellen Produktion. Mit einem jährlichen Marktvolumenanteil von ca. 80 % des weltweiten Verkaufs permanentmagnetischen Hexaferrits ist die Nachfrage weiterhin ungebrochen [2, 3]. Aus Untersuchungen von Dr. Yogoro Kato und Dr. Takeshi Takei vom Tokyo Institute of Technology resultierten erste Patente zu Ferriten im Jahr 1930 [58, 59] und die Gründung von TDK im Jahr 1935 [4]. Die magnetisch interessante Ba-Hexaferritphase wurde um 1950 von Wissenschaftlern des Philips Natuurkundig Laboratorium entdeckt, patentiert und anschließend ab 1952 von Philips unter der Bezeichnung FERROXDURE [7, 60] kommerziell produziert. Seit 1980 ist ein verstärktes Interesse und eine stetig steigende Zahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zu Hexaferriten zu beobachten [13], insbesondere nach der Entdeckung von LaCo-basierter Hexaferrite im Jahr 1999, die eine simultane Erhöhung von Koerzitivfeldstärke und Sättigungsmagnetisierung ermöglicht. Allerdings ist beim Einsatz von Hochleistungs-Permanentmagneten in Generatoren und Elektromotoren weiterhin keine Alternative für NdFeB mit einem Energieprodukt von bis zu 400 kJ/m^3 in Sicht. Aufgrund der Ressourcensituation und der kritisch zu betrachtenden Gewinnung von Seltenerden (SE) ist die Weiterentwicklung SE-freier Permanentmagnetwerkstoffe dringend nötig. In den folgenden Kapiteln wird zunächst der aktuelle Stand der Pulversynthese, des Mahlprozesses, der Materialsubstitution und Sinteradditivzugabe zur Herstellung von Hochleistungsmagneten zusammengefasst. Abschließend werden optimierte Sinterparameter und erste Ergebnisse von druckunterstützter Sinterverfahren dargestellt sowie die problematische Ressourcensituation diskutiert.

2.3.1 Pulversynthese und Mahlprozess

Verschiedenste Syntheseansätze resultieren in stark unterschiedlichen magnetischen Kennwerten und Partikelmorphologien der Hexaferritpulver. Chemische Verfahren führen dabei zu sehr kleinen Partikeln mit hoher Koerzitivfeldstärke und geringer Sättigungsmagnetisierung. So kann die Hexaferritsynthese beispielsweise mithilfe hydrothormaler Synthese [61], Sol-Gel-Prozessen [62] und Fällungsreaktionen [63] erfolgen. Die industrielle Herstellung erfolgt weiterhin über Feststoffreaktionen bei Kalzinierungstemperaturen von $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Vorteil der Kalzinierung ist die einphasige Kristallisation des M-Typ Hexaferrits mit hoher Sättigungsmagnetisierung. Um dies industriell zu gewährleisten wird mit einem unterstöchiometrischen Verhältnis $\text{SrO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 5,5 - 5,9$ [6, 14, 53] gearbeitet. In [39] wird gezeigt, dass idealerweise bereits die kalzinierten Pulver Partikelgrößen deutlich $< 1 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

Der Mahlprozess dient einerseits der Zerkleinerung und andererseits der Deagglomeration von Partikeln, wodurch eine erhöhte Ausrichtbarkeit erreicht werden kann. Die Zerkleinerung der Par-

tikel ist dabei primär abhängig vom energetischen Eintrag der Mahlmethode und der Mahldauer. Kommerziell werden meist niederenergetische Mahlmethoden eingesetzt (beispielsweise Attritor mit geringer Umdrehungszahl und Trommelmühlen), die zu spezifischen Partikeloberflächen von 9 bis $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [39] führen; dies entspricht Partikelgrößen mit Sauterdurchmessern von ca. 125 nm, siehe Kapitel 4.1.2. Industrielle Veröffentlichungen zeigen, dass weitere Erhöhungen der Koerzitivfeldstärke durch die Verwendung deutlich kleinerer Partikel (50 - 500 nm, Partikeloberfläche $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$) realisiert werden können [39]. Ebenso wurde gezeigt, dass für Ausgangspulver im 300-nm-Bereich (Abbildung 2.9 a)) durch den Einsatz oberflächenaktiver Mahlzusätze (Kombination organischer Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol und Xylol und oberflächenaktive Substanzen wie Ölsäure und Stearinsäure) vergleichbare spezifische Partikeloberflächen wie für konventionelles Pulver ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) realisiert werden können. Allerdings weisen die feinen Partikel durch die deagglomerierende Wirkung der oberflächenaktiven Mahlzusätze eine erhöhte Ausrichtbarkeit auf. In Kombination mit einem optimierten CaSiO_3 Gehalt kann ein Energieprodukt von $37,4 \text{ kJ/m}^3$ ($H_c = 340 \text{ kA/m}$, $B_r = 440 \text{ mT}$) in SE-freien Hexaferriten erreicht werden [39]. Entscheidend dabei ist, dass auch nach dem Sintern die Korngrößen idealerweise kleiner $1 \mu\text{m}$ sind, dargestellt in Abbildung 2.9 b). Der in [39] 1998 entwickelte Magnet reicht deutlich an die aktuelle LaCo-haltige

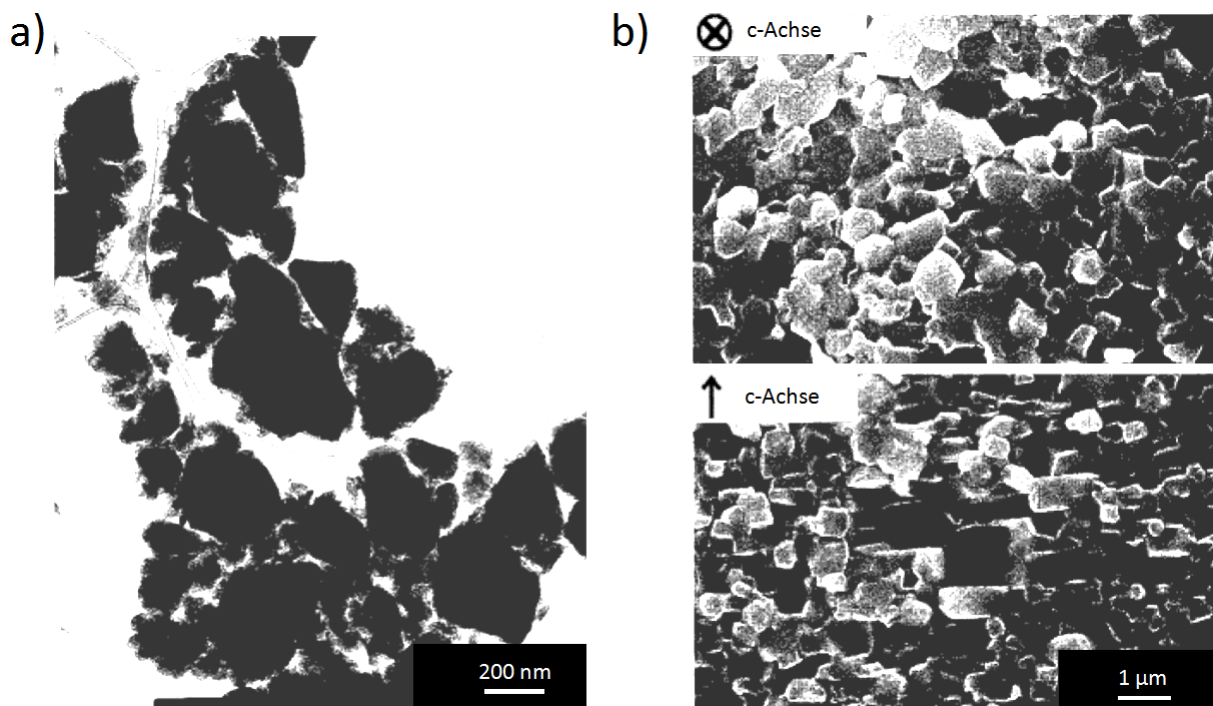


Abb. 2.9: a) TEM-Aufnahme von Sr-Ferritpartikeln nach der Kalzinierung und Langzeitmahlung. b) REM-Aufnahme der Korngrößen entlang und senkrecht zur Vorzugsrichtung (c-axis) in Hochleistungs-SE-freien Magneten nach 1180°C -Sinterung. Abbildungen aus [39].

FB9-Serie von TDK heran (siehe Abbildung 2.10 a)) und stellt somit eine erste Alternative zu SE-basierten Hexaferriten dar. Anfang 2013 startete die Serienproduktion einer neuen SE-freien Hexaferritserie bei TDK. Die magnetischen Kennwerte dieser Serie entsprechen in etwa den in [39] mithilfe oberflächenaktiver Substanzen hergestellten feinkörnigen Magnetwerkstoffen.

2.3.2 Materialsubstitution und Sinteradditive

In Kapitel 2.2.2 sind bereits verschiedene Substitutionsmöglichkeiten und deren physikalischen Auswirkungen auf das magnetische Moment und die Koerzitivfeldstärke zusammengefasst. Im kommerziellen Herstellungsprozess hat sich vor allem die SE-basierte LaCo-Substitution, die in einer simultanen Erhöhung der magnetischen Kennwerte und in einem Energieprodukt von 44 kJ/m^3 resultiert, etabliert. Im Vergleich zu SE-freiem Hexaferrit kann die Koerzitivfeldstärke auf bis zu 380 kA/m gesteigert werden. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt dabei 480 mT , gezeigt in Abbildung 2.10 a).

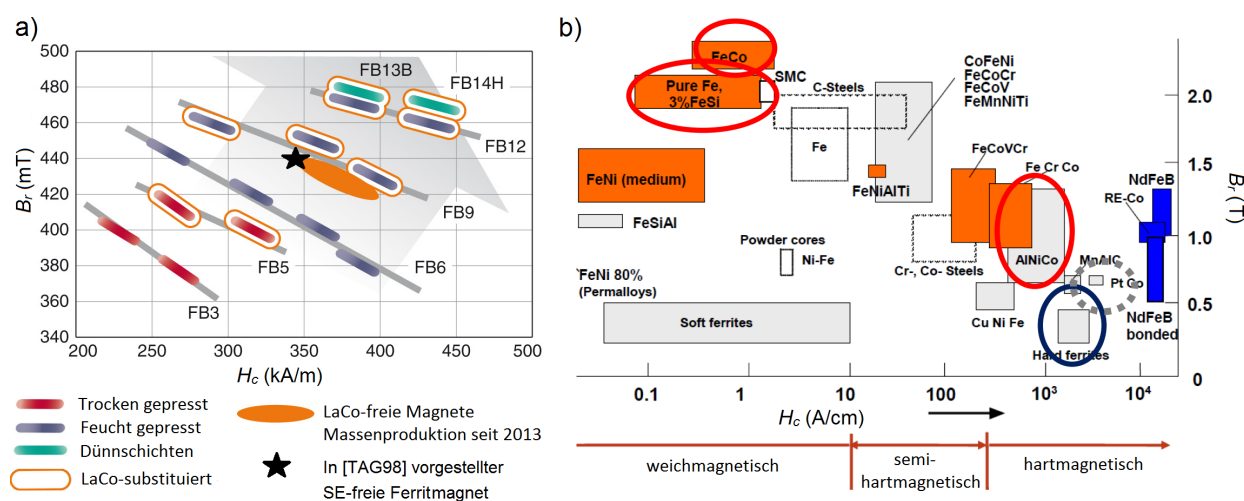


Abb. 2.10: a) Produktportfolio der Hexaferrite von TDK mit dem in [39] entwickelten Magnetwerkstoff. b) Übersicht über die magnetischen Kennwerte unterschiedlichster hart- und weichmagnetischer Phasen nach [64].

Aus Abbildung 2.10 a) ist ebenfalls ersichtlich, dass durch Feuchtkompaktierung (ca. 30 % Restfeuchte, blaue Magnetserien FB6, FB9 und FB12) deutlich bessere Dauermagnetwerkstoffe produziert werden können, im Vergleich zu einer Trockenkompaktierung. Sowohl für SE-freie als auch für SE-basierte Hexaferrite wird bei einer spezifischen Oberfläche von 9 bis $10 \text{ m}^2/\text{g}$ mit der Sinteradditivzugabe (während des Mahlprozesses) von ca. 1 wt% CaSiO_3 [55] gearbeitet. Gleichzeitig wird zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke ein geringer Anteil Al_2O_3 von bis zu 2 wt% vor und nach der Kalzinierung hinzugegeben. Es ist zu beachten, dass für jedes Pulver individuell der Anteil von CaSiO_3 und Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des anschließenden Sinterprofils evaluiert werden muss.

2.3.3 Druckloses und druckunterstütztes Sintern

Das zu verwendende Sinterprofil ist stark von der Vorbehandlung des Pulvers und der Zugabe von Sinteradditiven abhängig. Allgemein können sehr gute magnetische Kennwerte und mechanische Eigenschaften nach Sinterung bei 1200°C (Aufheizrate ca. 200 K/h , Abkühlrate 1200 K/h , Haltezeit 90 min) für reinen Hexaferrit (Zugabe von 1 wt% CaSiO_3 und 2 wt% Al_2O_3) erreicht werden.

Die über Jahre optimierten und an die jeweiligen Pulver angepassten Sinterprofile unterliegen dabei dem Betriebsgeheimnis. Für Hochleistungs-Permanentmagnete, basierend auf LaCo-substituiertem Hexaferrit, werden höhere Sintertemperaturen von 1250 bis 1300 °C verwendet [49].

Der Vergleich mit den magnetischen Kennwerten von NdFeB-Magneten in Abbildung 2.10 b) zeigt allerdings, dass eine deutliche Verbesserung der magnetischen Eigenschaften des Hexaferrits zwingend notwendig ist, um als konkurrenzfähige Alternative eingesetzt werden zu können. Im späteren Verlauf der Arbeit werden deshalb zur Erhöhung des Energieprodukts Kompositansätze, bestehend aus dem hartmagnetischen Hexaferrit und den weichmagnetischen Phasen FeSi und FeCoB sowie einem Hexaferrit-AlNiCo-Komposit, erforscht.

Erste druckunterstützte Kompaktierungen wurden bereits im Jahr 1975 durchgeführt und werden in [65] gezeigt. Dabei konnte bei einem Pressdruck von 40 MPa, einer Haltezeit von 5 sec und Sintertemperatur von 1000 °C eine Koerzitivfeldstärke von 430 mT erreicht werden. Die Korngrößen betragen dabei ca. 500 nm. Bei längeren Haltezeiten (ab 25 sec) zeigte sich ein geringes Kornwachstum, wodurch die Koerzitivfeldstärke leicht sinkt. Gleichzeitig sinkt laut den Autoren die Remanenz aufgrund des verstärkten Kornwachstums in c-Richtung, senkrecht zur Pressrichtung. Seit diesen Experimenten von Oron fanden nur wenige Untersuchungen (beispielsweise [66]) oder ausführliche Parameterstudien zur Formgebung von Hexaferriten durch Heißkompaktierungen statt. Einzig siebgedruckte Dünnschichtsysteme (50 bis 500 µm) wurden in [67,68] mithilfe leichter Druckunterstützung (1 - 4 MPa bei 1150 - 1200 °C bis zu 6 h) gesintert und analysiert. Dabei zeigte sich eine erhöhte Ausrichtung B_r/J_s von 0,75 bis 0,96. Auf diese verbesserte Ausrichtung wird im Lauf der Ergebnisse erneut eingegangen.

2.3.4 Ressourcensituation und CO₂-Bilanz

Die vielfältige Verwendung von SE in der Elektro- und Automobilindustrie zeigt die Wichtigkeit einer nachhaltigen und ressourceneffizienten SE-Gewinnung sowie Verarbeitung. In Abbildung 2.11 wird der voraussichtliche globale Bedarf an Nd und Dy in NdFeB-Magneten für unterschiedliche Anwendungsgebiete im Jahr 2035 gezeigt [69]. Beispielsweise beträgt der aktuelle Bedarf pro Jahr an Neodym und Praseodym für Zukunftstechnologien ca. 29000 t bei einer Produktion von 37000 t [70] im Jahr 2013. Für 2035 wird mit einem voraussichtlichen Anstieg des globalen Bedarfs auf ca. 64000 t gerechnet.

Der deutliche Anstieg wird unter anderem mit der erwarteten Zunahme der Elektromobilität und des Ausbaus regenerativer Energien begründet. So wird für eine Windkraftanlage ca. 200 kg Nd pro MW benötigt (Mittelwert, da bei Windkraftanlagen ohne Getriebe die Angaben der Literatur an benötigten Permanentmagneten zwischen 533,5 kg und 850 kg pro MW schwanken [71]). Problematisch ist dabei die umweltschädigende Gewinnung der SE aus Mineralienkomplexen unter Einsatz von Laugen und Säuren. Diese werden in Auffangbecken deponiert, in denen sich zusätzlich radioaktives Thorium anlagert. Die Lagerung radioaktiver Materialien wie Thorium und Uran kann dabei

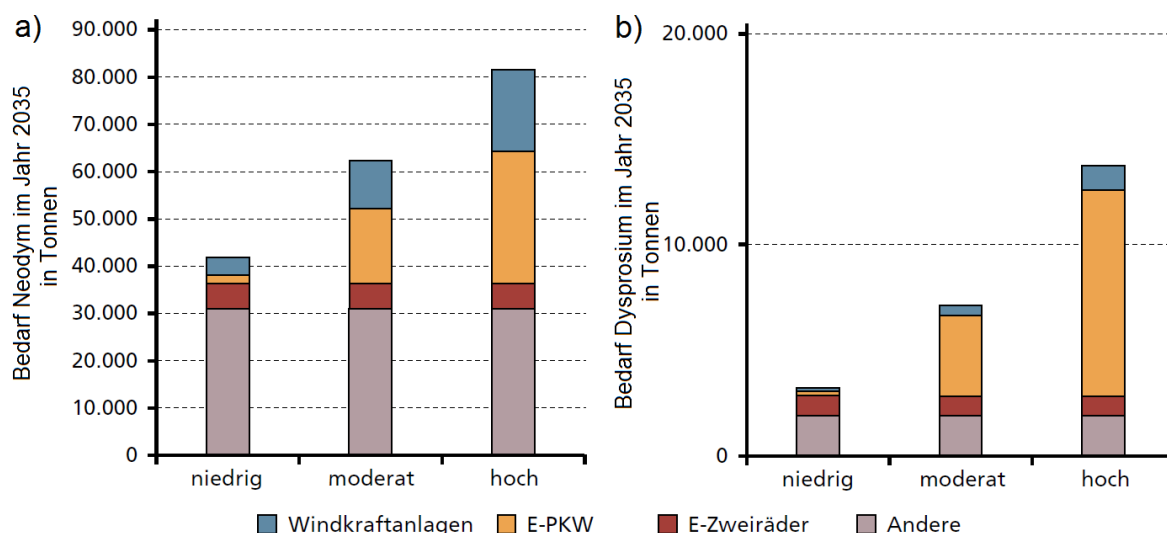


Abb. 2.11: Voraussichtliche Entwicklung des globalen a) Nd-Bedarfs und b) Dy-Bedarfs in NdFeB-Magneten für unterschiedliche Anwendungsbereiche im Jahr 2035, nach [69, 70].

zu einer erheblichen Umweltschädigung führen [72]. Eine kontinuierliche Rückgewinnung der radioaktiven Flüssigkeiten ist aufwendig und kostenintensiv. Darunter leidet die Konkurrenzfähigkeit der westlichen Minenbetreiber im Vergleich zur weniger auf Nachhaltigkeit ausgelegten SE-Gewinnung in China. Die aktuelle Monopolstellung Chinas bei der SE-Gewinnung und -Verarbeitung (China produziert 95 % der SE-Rohmaterialien und 97 % der SE-Oxide [73]) und das damit verbundene Preisdumping erschweren die nachhaltige Produktion von SE voranzutreiben. Was bei steigender Nachfrage und einer verstärkten Monopolstellung Chinas während einer politischen Krise mit dem SE-Preis passieren kann, veranschaulichte eindrucksvoll das Jahr 2011. In kürzester Zeit stieg der Preis für unterschiedlichste SE um das Zehn- bis Zwanzigfache. Aufgrund der Wichtigkeit für den Ausbau regenerativer Energien und der CO₂-neutralen Mobilität ist sowohl die Weiterentwicklung SE-freier Magnete und Lösungskonzepte als auch das SE-Recycling zu fokussieren.

Speziell für Hochleistungs-Permanentmagnete (LaCo-Hexaferrit) spielt das gesundheitsschädigende und kritische Co eine wichtige Rolle. Zwar existiert ein reichhaltiges Co-Vorkommen von ca. 25 Millionen t [74] weltweit, doch findet der überwiegende Abbau in der Demokratischen Republik Kongo mit 54000 t im Jahr statt (Stand 2013 [74]). Dabei werden zwischen 60 % und 90 % [75] der Förderung durch informelle Kleinbergleute (artisanaler Co-Bergbau in 110000 bis 150000 Minen) erzielt. Anfang 2016 wurde erneut auf die Menschenrechtsverletzungen beim Co-Abbau durch Amnesty International hingewiesen. Weitere Abbauregionen (> 6000 t pro Jahr) existieren in China, Kanada und Russland. [74] Ein Nachfragerückgang ist aufgrund des Einsatzes in der Stahlindustrie als Legierungselement, in der Elektromobilität (beispielsweise Batterietechnik LiCoO₂) und in der Elektroindustrie (beispielsweise Computertechnik, Mobilgeräte und Permanentmagnete) nicht zu erwarten. Die Co-Raffination findet mit ca. 36100 t überwiegend in China statt [76]. Somit zählt

Co vor allem aus deutscher und europäischer Sicht zu den kritischen und konfliktfördernden Rohstoffen.

Zuletzt spielt bei der Klimabilanz und beim Treibhausgas die CO₂-Produktion eine wichtige Rolle. Der CO₂-Footprint bei der Produktion von Hexaferrit SrFe₁₂O₁₉ beträgt nach [77] 0,84 - 0,929 kg/kg, im Vergleich dazu ist der CO₂-Footprint von NdFeB mit 6,29 - 17,8 kg/kg um ca. eine Größenordnung erhöht. Allerdings ist zu beachten, dass ein deutlich höherer Anteil von Hexaferrit im Vergleich zu NdFeB verwendet werden muss. Aus Sicht einer ressourceneffizienten Hexaferritherstellung wäre eine Verbesserung der CO₂-Bilanz, beispielsweise durch einen optimierten Herstellungsprozess, erstrebenswert.

3 Probenherstellung und -präparation

Das Kapitel 3 Probenherstellung und -präparation stellt eine Übersicht über die verwendeten Prozessketten dar. Die Pulverherstellung wurde bezüglich Partikelgröße und magnetischer Eigenschaften von Hexaferriten untersucht und verbessert. Im folgenden Kapitel sind die verwendeten Prozessschritte mit den jeweils variierten Parametern beschrieben. Dabei wird zunächst die mechanochemische Legierung der Ausgangsmaterialien (Aktivierung) und Kalzinierung erläutert. Im Anschluss werden die untersuchten Mahlmethoden vorgestellt und wird die anschließende Ausheilung unter Verwendung von NaCl präsentiert. Die Bezeichnung **Ausheilung** entspricht einer thermischen Behandlung des Pulvers und dient zur Unterscheidung bezüglich einer später durchgeführten Temperung heißkompaktierter Magnete.

Im zweiten Abschnitt 3.2 erfolgt die Betrachtung der Formgebung und Sinterung von Magneten mithilfe druckloser (Freisinterung) und druckunterstützter Sinterung (Heißpressen). Die Formgebung der Magnete in der vorliegenden Arbeit, erfolgte auf zwei unterschiedlichen Wegen. Für die drucklosen Freisinterversuche wurden anisotrope Grünlinge hergestellt. Beim druckunterstützten Sintern erfolgte eine isotrope Vorkompaktierung durch eine uniaxiale Hydraulikpresse. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden einige Pulver auf der Musterpresse der Tridelta Hartferrite GmbH gepresst und daraufhin sowohl frei als auch druckunterstützt gesintert. Ein besonderes Augenmerk liegt in den folgenden Unterkapiteln auf etwaigen Problemen und deren Lösungen bei der Probenherstellung. Abschließend wird die Probenpräparation für die anschließenden Charakterisierungen dargestellt.

3.1 Pulverherstellung

In Abbildung 3.1 wird ein Überblick über die verwendete Pulverprozesskette gegeben.

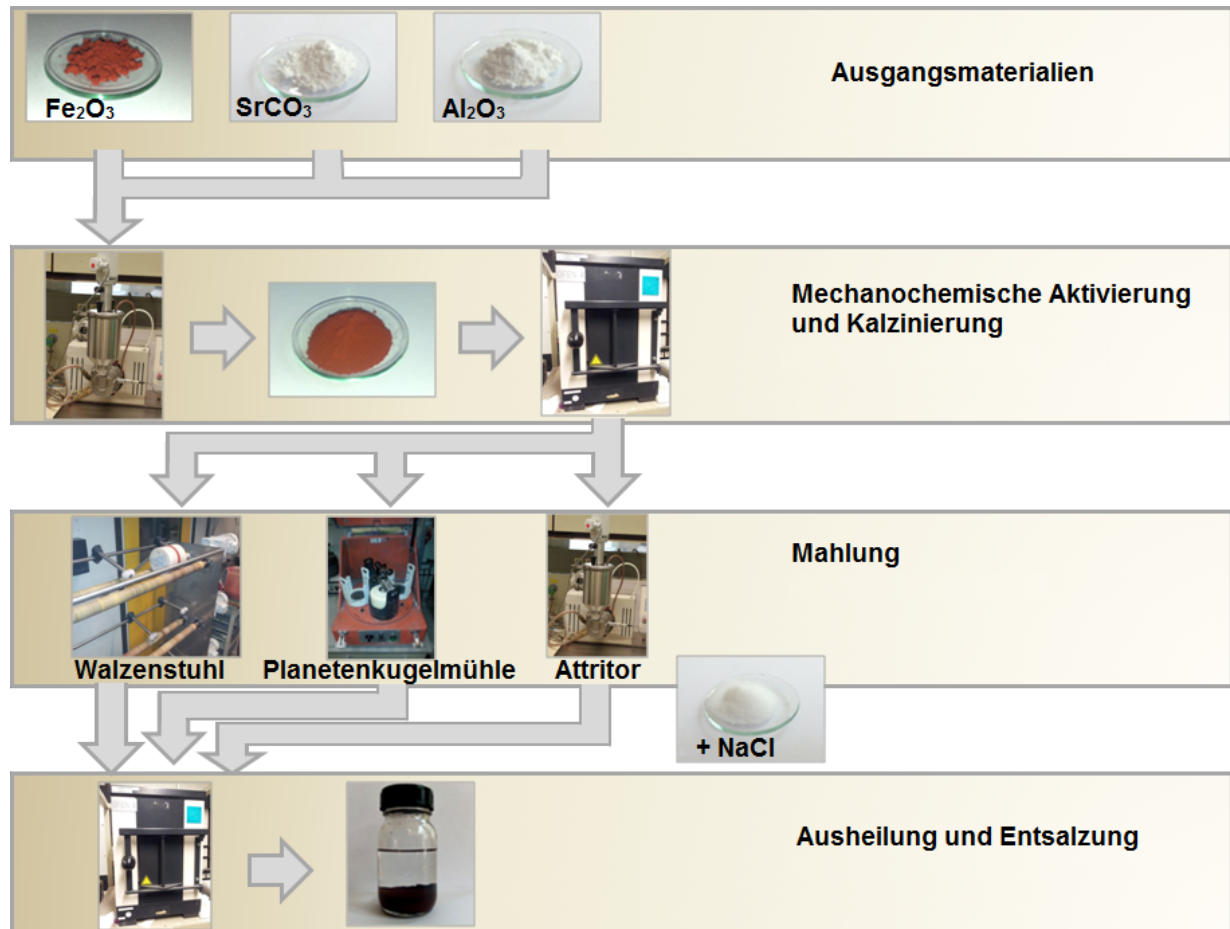


Abb. 3.1: Herstellungsprozess von Hexaferritpulver durch mechanochemische Aktivierung, Kalzinierung, Mahlung und Ausheilung.

3.1.1 Mechanochemische Legierung und Kalzinierung

Die mechanochemische Aktivierung dient der besseren Vermischung der Ausgangsmaterialien im Vergleich zur Mischoxidfeststoffreaktion [13, 78]. Gleichzeitig werden die Ausgangsmaterialien auf wenige 100 nm klein gemahlen, wodurch eine verbesserte Phasenbildung bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen und verringertem Partikelwachstum ermöglicht werden soll. Dabei sind Submikrometerhexaferritpartikel eine wichtige Voraussetzung für hochkoerzitive Hexaferrite [39]. Als Ausgangsmaterialien von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ werden Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, 99 % Reinheit) und SrCO_3 (Sigma Aldrich, 99 % Reinheit) verwendet. Für Al-substituierte Hexaferrite wird Al_2O_3 der Firma Riedel-de Haën GmbH (99,9 % Reinheit) genutzt. Industriell erfolgt, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, eine unterstöchiometrische Einwaage im Verhältnis $\text{SrO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ von 1 : 5,5 - 5,9 [6, 53]. In der vorliegenden Arbeit konnten, aufgrund der verwendeten Pulverprozessroute durch Ausheilung,

bessere Ergebnisse für das stöchiometrisch hergestellte Pulver nach Gleichung 2.10 erzielt werden. Die mechanochemische Aktivierung erfolgt jeweils für eine 600 g Einwaage der Ausgangspulver in einen Attritor vom Typ DISPERMAT[®] SL der Firma VMA-GETZMANN. Dabei beträgt das Massenverhältnis Pulver zu Isopropanol (Mahlmedium) 1 : 2. Als Mahlkugeln werden 0,75 kg ZrO₂-Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet. Der genutzte Rotor besteht ebenfalls aus ZrO₂. Ein signifikanter Abrieb der Mahlkugeln und des Rotormaterials konnte durch EDX-Messungen nicht quantifiziert werden. Die mechanochemische Aktivierung erfolgt bei einer Rotordrehzahl von 5500 U/min über einen Zeitraum von 6 h (maximale Temperatur ca. 34 °C). Der prinzipielle Aufbau und das verwendete System werden in Abbildung 3.2 gezeigt.

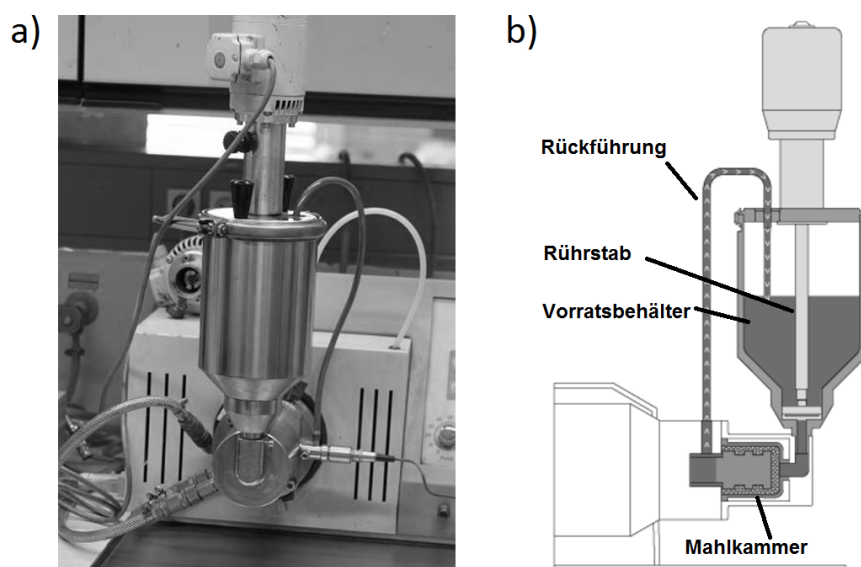


Abb. 3.2: a) Verwendeter Attritor zur Aktivierung und Hochenergiemahlung von Hexaferritpulver. b) Prinzipieller Aufbau des Mahlsystems, nach [79].

Nach der sechsständigen mechanochemischen Aktivierung wird das Pulver getrocknet und gesiebt ($\leq 30 \mu\text{m}$). Die anschließende Pulverkalzinierung dient der einphasigen Hexaferritkristallisation und erfolgt in Chargen von 100 bis 400 g in Al₂O₃-Kalzinierungsschalen. Kalziniert werden die Pulver an Luft in Öfen der Nabertherm GmbH. Die Aufheizrate beträgt 60 K/h. Dabei wird die Kalzinierungstemperatur in einem Bereich von 900 bis 1300 °C variiert. Die Haltezeit der Kalzinierung beträgt 1 h, längere Haltezeiten führen zu unerwünschtem Partikelwachstum. Die Abkühlrate für den Kalzinierungsprozess beträgt 600 K/h.

3.1.2 Mahlung und Ausheilung

Nach der Kalzinierung wird das Pulver erneut gesiebt ($\leq 250 \mu\text{m}$) und daraufhin gemahlen. Studiert werden dabei die Einflüsse verschiedener energetischer Mahlmethoden (nieder-, mittel- und

hochenergetischer Mahlungen) und der Mahldauer auf die magnetischen Eigenschaften und Partikelgrößen der kalzinierten Pulver. Als Mahlmedium wird für die zu untersuchenden Mahlverfahren Isopropanol verwendet. Voruntersuchungen zeigten, dass die Verwendung destillierten Wassers (VE-Wassers) beim Mahlprozess in einer signifikanten Verschlechterung der magnetischen Kennwerte resultiert. Die in der Literatur [39] beschriebene Verbesserung des Ausrichtungsgrades unter Verwendung oberflächenaktiver Substanzen (beispielsweise Toluol) während des Mahlprozesses bzw. nach der Ausheilung des Pulvers wurde ebenfalls untersucht. Allerdings zeigten sich im Vergleich zur Deagglomeration ausgeheilten Pulvers bessere magnetische Kennwerte durch den Einsatz von Isopropanol, weshalb dieses im weiteren Verlauf verwendet wird, siehe Anhang. Der Einsatz von Leitungswasser als Mahlmedium wurde aufgrund des hohen Kalkgehalts vor Ort nicht studiert.

1. Niederenergetische Mahlung auf dem Walzenstuhl - WM:

Die niederenergetische Mahlung findet in einem 250 ml Polyamidmahlbehälter statt. Als Mahlmedium wird Isopropanol im Verhältnis $m_{\text{Pulver}} : m_{\text{Isopropanol}} = 1 : 2$ eingesetzt. Die Masse der Achatmahlkugeln wird stets konstant gehalten und beträgt ca. 125 g, dabei werden zwei Kugeln à 36,5 g ($\varnothing = 30$ mm) und fünf kleinere Kugeln à 10,5 g ($\varnothing = 20$ mm) eingesetzt. Der Mahlbehälter kommt anschließend auf den Walzenstuhl für 24 - 120 h (150 U/min).

2. Mittelenenergetische Mahlung mit Planetenkugelmühle - PKM:

Die mittelenenergetische Mahlung erfolgt mit einer Planetenkugelmühle der Fritsch GmbH. Die Mahlbehälter bestehen aus Al_2O_3 mit einem Fassungsvermögen von 500 ml. Die verwendeten Mahl­kugeln bestehen aus ZrO_2 ($\varnothing = 0,5$ mm). Das Volumenverhältnis von Pulver, Isopropanol und Mahlkugeln $V_{\text{Pulver}} : V_{\text{Isopropanol}} : V_{\text{Kugeln}}$ beträgt 1 : 9,2 : 6,1. Dazu wird auf Mahlstudien der Ernst-Abbe-Hochschule Jena zurückgegriffen, in der mit PKM-Mahlung für Bottom-up-synthetisiertes Hexaferritpulver Partikel im Nanometerbereich (< 100 nm) nach wenigen Minuten erzeugt werden konnten [80]. In der vorliegenden Arbeit wird die Drehzahl von 600 U/min übernommen und die Mahldauer im Intervall von 5 bis 120 min für die Top-down-Synthese untersucht.

3. Hochenergetische Mahlung mit Attritor - AM:

Als dritter Mahlprozess wird die hochenergetische Mahlung mit einem Attritor studiert. Dabei wird dasselbe System verwendet, das bereits für die mechanochemische Aktivierung beschrieben wurde (Kapitel 3.1.1). Die Drehzahl wird auf 4400 U/min reduziert und maximal 300 g Pulver verwendet, wodurch der energetische Eintrag auf die Partikel, im Vergleich zur mechanochemischen Aktivierung, verringert wird. Somit soll unterbunden werden, dass durch den Mahlprozess eine Amorphisierung der kalzinierten Hexaferritphase eintritt. Die Mahldauer wird im Intervall von 5 bis 360 min untersucht. Zur Erzeugung möglichst geringer und homogener Partikelgrößen wird vorzugsweise die sechsstündige Attritormahlung verwendet.

4. Thermische Behandlung - Ausheilung:

Nach den unterschiedlichen Mahlprozessen erfolgt eine thermische Behandlung (im Folgenden als Ausheilung bezeichnet) in einer NaCl-Matrix (Fluka) bei 1000 °C. Die Auf- und Abheizrate werden analog dem Kalzinierungsprofil gewählt. Das Ziel ist es, innerhalb der NaCl-Schmelze die durch den Mahlprozess induzierten Spannungen abzubauen, ohne dabei signifikantes Kornwachstum zu erzeugen. Aus der Literatur [81–83] ist bereits bekannt, dass die Zugabe unter anderem von NaCl eine Hexaferritphasenbildung mit geringerem Kornwachstum bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen ermöglicht. Allerdings weisen die so kalzinierten Hexaferrite eine geringe Sättigungsmagnetisierung auf. Um simultan eine hohe Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke zu generieren, wird in der vorliegenden Arbeit das Pulver nach der Kalzinierung zunächst klein gemahlen und anschließend in einer NaCl-Schmelze bei niedrigen Temperaturen ausgeheilt. Um zu gewährleisten, dass das Pulver von der NaCl-Schmelze vollständig umschlossen ist, wird ein in der Arbeit experimentell bestimmtes Massenverhältnis $m_{Pulver} : m_{NaCl}$ von 1 : 1 verwendet. Nach der Ausheilung erfolgt eine Entsalzung in destilliertem Wasser. Abschließend können zur Verbesserung des Ausrichtungsgrades mithilfe niederenergetischer Mahlung neugebildete Agglomerate und Versinterungen zerstört werden, ohne signifikante Verschlechterung der magnetischen Kennwerte zu bewirken.

3.2 Formgebung und Sinterung

Bevor im Folgenden genauer auf die verwendeten Sinterverfahren eingegangen wird, erfolgt eine kurze Beschreibung der Vorpresseinrichtungen. Ein Überblick über die Ausgangsmaterialien und die Formgebung sowie die Sintermethode wird in Abbildung 3.3 gegeben.

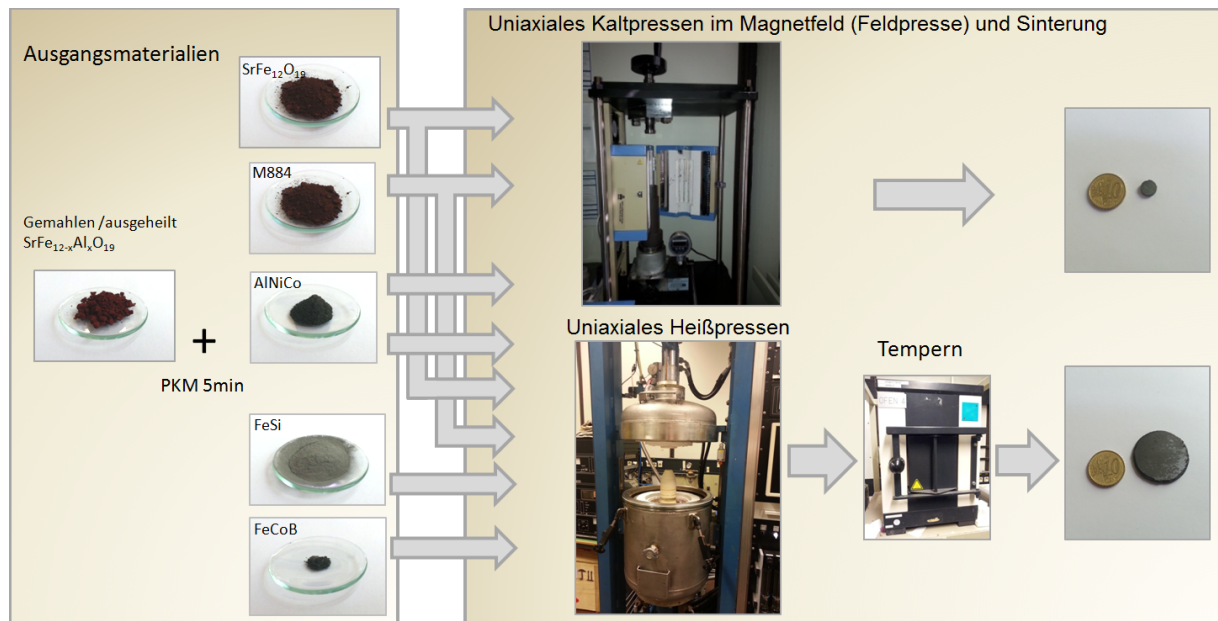


Abb. 3.3: Ausgangsmaterialien und verwendete Formgebungsverfahren mit Sinterung und Tempern. Die Kompaktierung erfolgt für die reinen Ausgangspulver und die gezeigten Kompositansätze.

3.2.1 Feldpressen

Das Vorpresse erfolgt für die frei gesinterten anisotropen Magnete in einer Graphitmatrize mit einem Innendurchmesser von ca. 10 mm und einer Höhe h von 530 mm. Zur Magnetfelderzeugung wird der Hexaferritschlicker (Hexaferrit + Isopropanol) zwischen NdFeB-Magneten (Güte N45, $\varnothing = 10$ mm, $h = 10$ mm) gepresst. Zur Fixierung des unteren Magneten wird auf einer ferromagnetischen Stahlplatte vorgepresst; die vollständige Kompaktierung erfolgt in einer uniaxialen Kaltpresse vom Typ YLJ-HP6 der MTI Corporation bei 1 MPa für ca. 1 min. Der so hergestellte anisotrope Grünling weist einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von ca. 5 mm auf. Die verwendete uniaxiale Hydraulikpresse und der schematische Aufbau zur Magnetfelderzeugung innerhalb der Pressmatrize sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

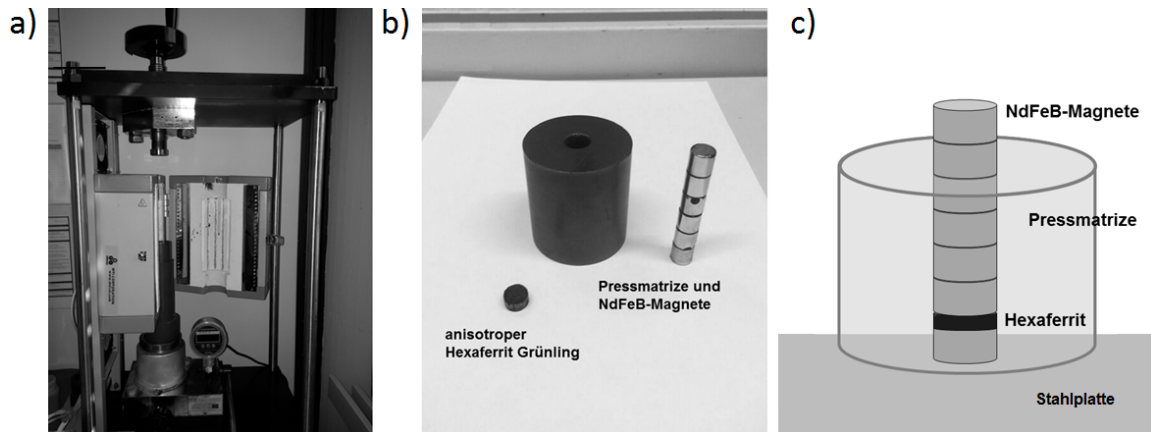


Abb. 3.4: a) Uniaxiale Hydraulikpresse der MTI Corporation. b) Pressmatrize mit NdFeB-Magneten zur Felderzeugung und gepresster Hexaferritgrünling. c) Schematischer Aufbau zur Magnetfelderzeugung innerhalb der Pressmatrize.

Zur Berechnung des externen Magnetfeldes zwischen den NdFeB-Magneten wird die in Abbildung 3.5 gezeigte Simulation (Finite-Elemente-Method-Magnetics - FEMM) verwendet. Dabei zeigt sich eine signifikante Höhenabhängigkeit. Für eine Grünlingshöhe von 5 mm (roter Linescan, Abbildung 3.5 a)) kann innerhalb der Kavität ein maximales Magnetfeld von 1,05 T erreicht werden, am Randbereich sinkt das Magnetfeld auf ca. 0,93 T ab, gezeigt in Abbildung 3.5 b), roter B_z -Verlauf.

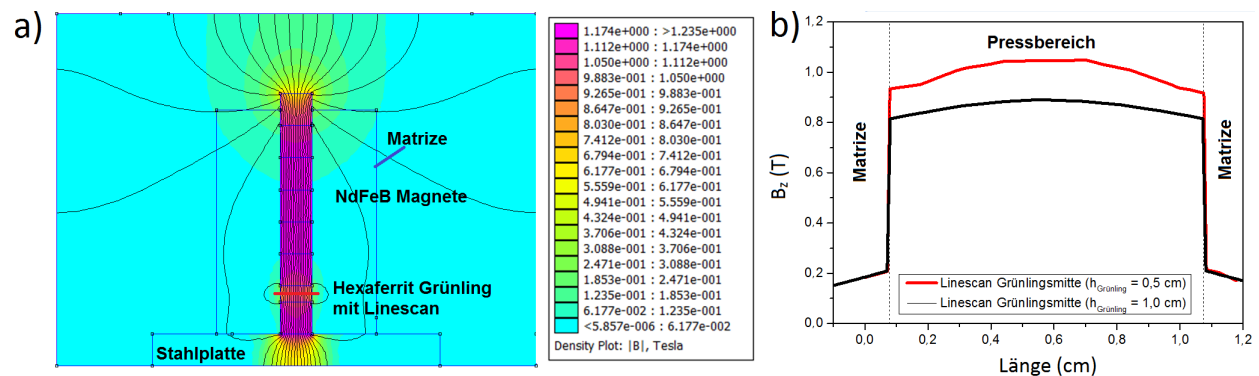


Abb. 3.5: Simulation (Finite-Elemente-Method-Magnetics) zur Berechnung des Magnetfeldes innerhalb der Pressmatrize während des Verpressens eines 0,5 cm hohen Grünlings. b) Linescan für die in a) gezeigte Simulation und für einen Grünling mit 1 cm Höhe, Berechnung des Linescans erfolgt auf halber Höhe des Grünlings.

Sobald der Abstand zwischen den Magneten steigt, ist ein homogenerer Magnetfeldverlauf zu beobachten, allerdings mit deutlich geringerer Feldstärke, exemplarisch gezeigt in Abbildung 3.5 b) schwarzer B_z -Verlauf für 1 cm Abstand. Vorzugsweise wurden Magnete mit Grünlingshöhen $\leq 5 \text{ mm}$ gepresst, um den kommerziell angewendeten und angestrebten magnetischen Fluss von 0,9 T in der Kavität zu gewährleisten. Inhomogenitäten am Randbereich treten dabei weiterhin auf.

Um die hergestellten Magnete direkt mit kommerziellen Magneten vergleichen zu können, wurden vielversprechende Pulver in der Musterpresse der Tridelta Hartferrote GmbH kompaktiert. Die

Musterpresse zeichnet sich durch ein homogenes Magnetfeld im Bereich von 0,7 bis 0,9 T aus, erzeugt durch ein Spulensystem. Der Durchmesser der Pressvorrichtung beträgt ca. 50 mm und die Presskraft kann im Bereich von 38 bis 66 kN variiert werden. Gleichzeitig wird der Pressvorgang mit einer unterdruckgestützten Filtereinrichtung, zur Minimierung der Restfeuchte, betrieben. Die verwendete Musterpresse und ein schematischer Aufbau sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Die gepressten Grünlinge werden anschließend zerschnitten und bei der Siemens AG sowohl freigesintert als auch heißkompaktiert.

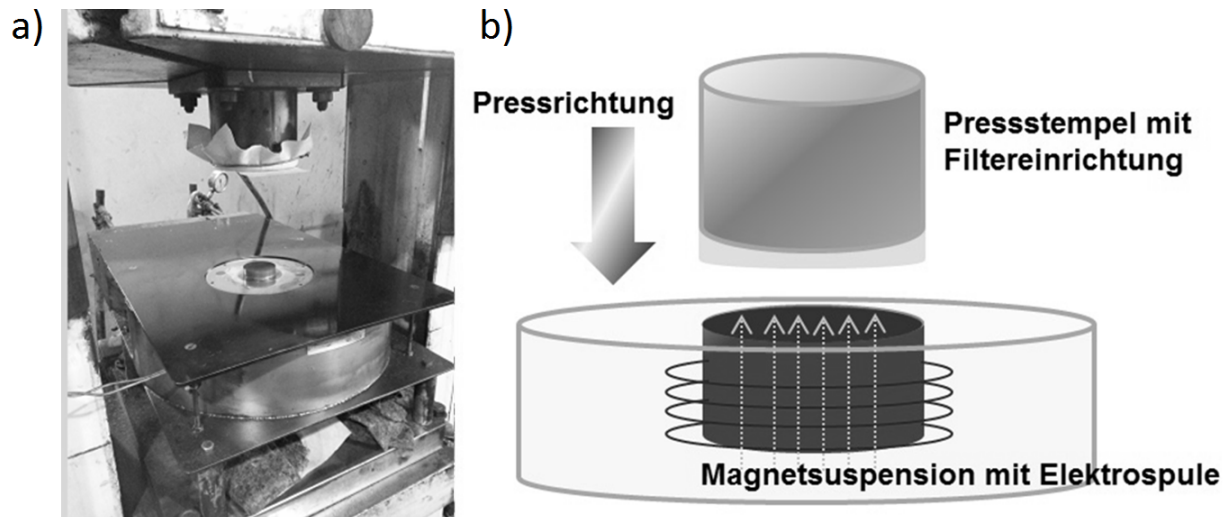


Abb. 3.6: a) Musterpresse der Tridelta Hartferrite GmbH. b) Schematischer Aufbau der gezeigten Musterpresse.

3.2.2 Druckloses Sintern - Freisintern

Die eigentliche Sinterung erfolgt an Luft in den zuvor vorgestellten Öfen der Nabertherm GmbH. Die Aufheizrate wird so angepasst, dass die Sintertemperatur stets nach 6 h erreicht ist. Die konstante Sintertemperatur wird im Bereich von 1180 bis 1300 °C variiert, dabei beträgt die Haltezeit 90 min. Anschließend erfolgt die Abkühlung mit einer Abkühlrate von 1200 K/h; signifikante Abweichungen der Ist- und Solltemperaturen treten unterhalb von 1000 °C auf. Das verwendete Temperaturprofil ist an die industrielle Musterfertigung angepasst.

3.2.3 Druckunterstütztes Sintern - Heißpressen

Die Heißpressversuche erfolgen an orientierten und nicht orientierten Proben. Zur Herstellung isotroper Grünlinge wird das Hexaferritpulver innerhalb einer Al_2O_3 -Matrize zwischen zwei Al_2O_3 -Stempel uniaxial gepresst. Beim Übergang vom Stempel zum Hexaferrit wird zunächst als Trennmittel aufseiten des Stempels ein Graphitplättchen (Stärke $h = 0,40$ mm) gelegt. Zwischen den Hexaferrit-Graphitplättchenübergang wird ein reaktionsträges Mo-Plättchen ($h = 0,27$ mm) eingebracht. Daraufhin wird das Pulver in einer hydraulischen Presse bei 40 MPa für ca. 40 sec

vorgepresst. Analog erfolgt die Probenvorbereitung für die zugeschnittenen anisotropen Grünlinge, die zuvor auf der Musterpresse der Tridelta Hartferrite GmbH erzeugt werden (siehe oben). Die zugeschnittenen Grünlinge weichen dabei leicht von der Matrizengeometrie ab. Um eine Zerstörung des Grünlings durch den angelegten Druck zu verhindern, wird dieser in Al_2O_3 -Pulver eingebettet. Im Anschluss wird die Matrize in die uniaxiale Heißpresse (FCT-Anlagenbau) eingebaut, dargestellt in Abbildung 3.7. Unter sauerstoffarmer Atmosphäre (1 mbar) wird zunächst ein

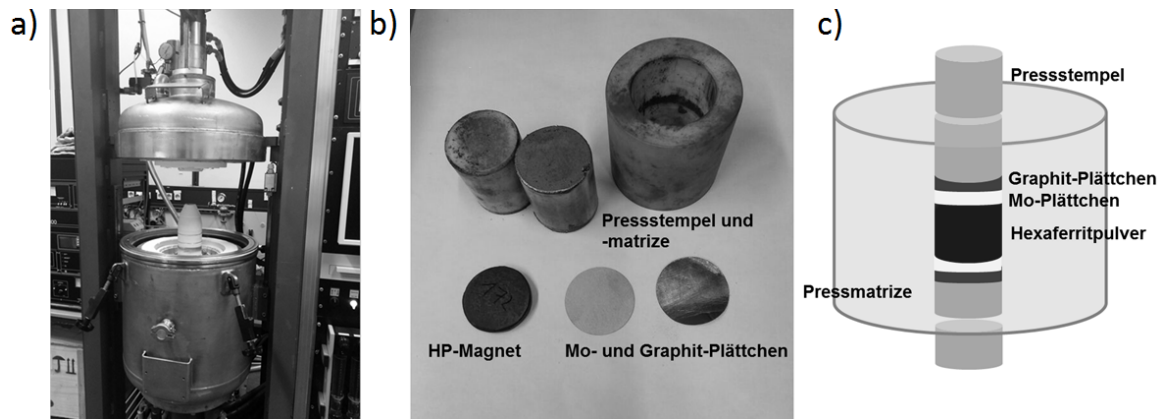


Abb. 3.7: a) Heißpresse der von FCT-Anlagenbau. b) Al_2O_3 -Matrizen und -Stempel mit heißkompaktiertem Hexaferrit und den verwendeten Graphit- und Mo-Plättchen. c) Prinzipieller Aufbau der Pressvorrichtung.

Druck von 40 MPa angelegt und mit einer konstanten Aufheizrate von 5 K/min die Heißpresse bis zur angestrebten Sintertemperatur zwischen 800 und 1100 °C aufgeheizt. Die Haltezeit variiert in Abhängigkeit von der Sintertemperatur im Bereich von 5 bis 240 min, vorzugsweise werden kurze Haltezeiten von 30 min verwendet.

3.3 Probenpräparation

Für die in Kapitel 4 folgenden Analysemethoden sind in einigen Fällen besondere, nicht triviale Probenvorbereitungen notwendig, insbesondere bei der Bestimmung des möglichen Ausrichtungsgrades von Pulvern durch SQUID-Magnetometrie sowie der Gefügeanalyse gesinteter Proben. Für diese Beispiele wird im Folgenden das Vorgehen detaillierter betrachtet und auf mögliche Problematiken hingewiesen. Standardmäßige Probenpräparationen wie beispielsweise das Trocknen eines Pulvers vor einer BET-Messung werden im jeweiligen Abschnitt der Analysemethode kurz erwähnt.

3.3.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Um die Kornstruktur eines gesinterten Magneten, beispielsweise durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder Lichtmikroskopie, untersuchen zu können, ist eine ausgiebige Probenvorbereitung notwendig. Das Ziel besteht darin, eine möglichst glatte Oberfläche zu präparieren. So wird der Hexaferrit zunächst mit unterschiedlichem Schleifpapier (Körnung 80 - 4000) jeweils 1 - 2 min unter Wasserzufluss plan geschliffen. Anschließend erfolgt das Polieren der Oberfläche, mit den Poliertüchern TriDent (Diamantsuspension 3 - 6 μm) und MicroFloc (Diamantsuspension 0,01 - 1 μm). Mithilfe einer Buehler-Poliermaschine vom Typ Phoenix 4000 können bei definierter Kraft bis zu sechs Proben gleichzeitig poliert werden (Dauer: 15 - 20 min, Umdrehungszahl: 150 U/min). Zwischen jedem Wechsel der Diamantsuspensionen erfolgte ein kurzes Ultraschallbad in Isopropanol, um Rückstände aus offenen Poren zu entfernen. Im letzten Schritt können, durch Polieren mit Masterprep auch kleinste Oberflächenkratzer beseitigt werden. Die so präparierten Proben werden beispielsweise in Kapitel 5.3 durch MFM untersucht. Im Anschluss erfolgt die Untersuchung der Kornstruktur im REM und durch Lichtmikroskopie. Um die Kornstruktur auflösen zu können, muss der Hexaferrit zuvor thermisch geätzt werden [53]. Idealerweise erfolgt das thermische Ätzen 100 °C unterhalb der Sintertemperatur für 1 - 10 min, wodurch die Korngrenze ohne Kornwachstum freigelegt wird. Für die Untersuchung im REM ist im letzten Schritt eine Beschichtung der Oberfläche, beispielsweise mit Kohlenstoff, notwendig um Aufladungseffekte zu unterbinden. Sowohl im REM als auch im MFM ist eine Erdung des nicht leitenden Hexaferrits durch Leitsilber unabdingbar.

3.3.2 Magnetische Charakterisierung

Die Probenpräparation von Pulvern und Bruchstücken zur magnetischen Charakterisierung durch SQUID-Magnetometrie ist verhältnismäßig aufwendig. Im folgenden Kapitel wird daher ausführlich auf die Präparation und die Bestimmung des Ausrichtungsgrades eingegangen. Die Probenpräparation erfolgt in einer Polycarbonatkapsel, die später innerhalb eines Strohhalmes in das MPMS XL der LOT-QuantumDesign GmbH eingeschleust wird, dargestellt im Anhang. Zunächst wird Pulver im Bereich von 1 bis 30 mg (Fehlerbereich von $\pm 0,003$ mg) eingewogen. Um die Partikelrotation im Feld zu unterdrücken, wird das Pulver mit ca. 35 g Paraffin in der Kapsel fixiert.

Des Weiteren ist der Ausrichtungsgrad der anisotropen Pulver von besonderer Bedeutung. Dieser kann auf drei unterschiedliche Methoden durch SQUID-Magnetometrie bestimmt werden. Die zuverlässigste Methode stellt die Ausrichtung einer Pulversuspension bzw. eines Schlickers dar. Zunächst wird ein Tropfen der Pulversuspension in die Polycarbonatkapsel getropft und Paraffin hinzugegeben. Die Polycarbonatkapsel wird in den Ofen (ca. 60 °C) gestellt, wodurch die Restfeuchte (Isopropanol) verdampft und das flüssige Paraffin zurückbleibt. Anschließend wird die Polycarbonatkapsel aus dem Ofen genommen und auf einen NdFeB-Magneten (Güte N45) gestellt, bis das flüssige Paraffin erstarrt und somit das ausgerichtete Pulver fixiert ist, dargestellt in Abbildung 3.8 a). Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Masse des Pulvers (unbestimmte Masse in der Pulversuspension) zur Berechnung der Magnetisierung unbestimmt bleibt. Jedoch kann, wie zuvor beschrieben, zunächst ein getrocknetes, isotropes Pulver vermessen werden und anschließend auf die gemessene Sättigungsmagnetisierung zurückgerechnet werden. Der Vorteil der externen Ausrichtung der Pulversuspension ist die geringe Agglomeration des Pulvers und damit die Bestimmung eines exakten Ausrichtungsgrades. Als zweite Methode kann das Pulver zunächst

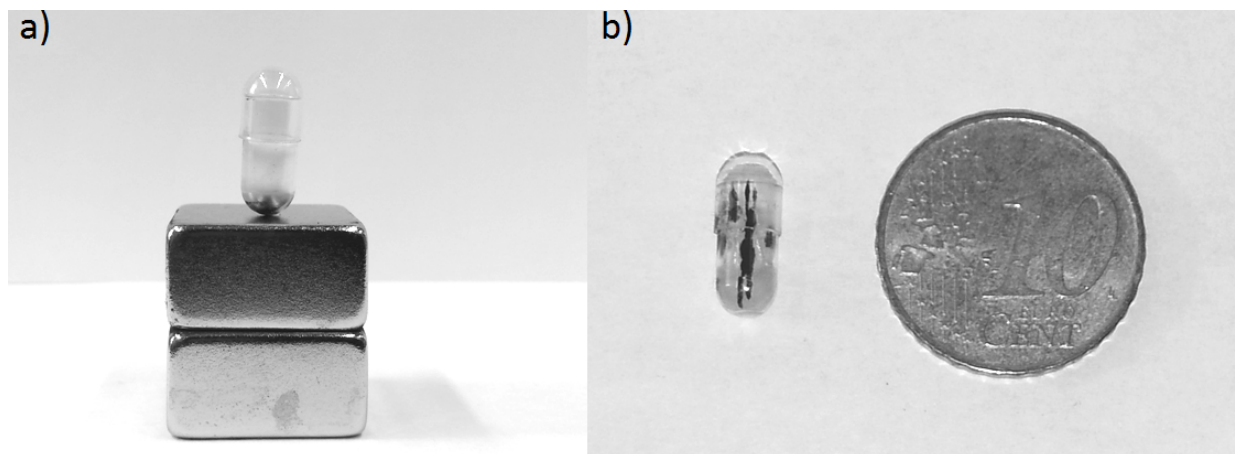


Abb. 3.8: Methoden zur Bestimmung des Ausrichtungsgrades der Hexaferritpulver. a) Externe Ausrichtung auf NdFeB-Magnete und b) Polycarbonatkapsel mit Hexaferritpulver nach der Ausrichtung im SQUID.

getrocknet und anschließend, wie oben für die isotrope Pulvermessung beschrieben, in der Polycarbonatkapsel mit Paraffin vorbereitet werden. Sobald das Paraffin im Ofen verflüssigt ist, wird die Polycarbonatkapsel aus dem Ofen genommen und unter die Probe ein Magnet gestellt. Erneut wird das ausgerichtete Pulver im erstarrten Paraffin fixiert. Vorteil dieser Methode ist die zuvor bestimmte Masse, mit deren Hilfe die Magnetisierung bei der anschließenden SQUID-Magnetometrie bestimmt werden kann.

Die dritte Methode zur Bestimmung des Ausrichtungsgrades findet innerhalb des SQUID-Magnetometers statt. Zunächst wird die Probe, wie oben beschrieben, präpariert, eingebaut und ein vertikales Feld von 7 T angelegt, danach wird das System auf 330 K erhitzt, wodurch sich das Paraffin verflüssigt. Aufgrund des starken, homogenen Magnetfeldes richtet sich das Pulver entlang der magnetischen Feldlinien aus. Es kommt zur Bildung von ca. 7 - 10 mm langen Pul-

vernadeln, dargestellt in Abbildung 3.8 b). Durch anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Pulvernadeln fixiert. Der Nachteil dieser Ausrichtung besteht in der unbestimmten Formanisotropie, die die Koerzitivfeldstärke leicht beeinträchtigt. Unabhängig davon können die Remanenz und der Ausrichtungsgrad genauer bestimmt werden. Die genaue Funktionsweise des SQUID-Magnetometers wird im Folgenden beschrieben.

4 Analysemethoden

Das Kapitel 4 Analysemethoden präsentiert die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung struktureller, chemischer und magnetischer Eigenschaften. Es wird ein Überblick über die verwendeten Messgeräte und Messprinzipien gegeben. Im Vordergrund stehen bei den Analysemethoden die Partikelgrößen, Korngrößen und Phasenbestimmung sowie die Untersuchung der magnetischen Kennwerte und der Domänenkonfigurationen in Hexaferriten. Detaillierte Beschreibungen der jeweiligen Analysemethoden finden sich in der weiterführenden Literatur am Ende der Unterkapitel. Die zugehörige Probenpräparation mit etwaigen Problemen ist in Kapitel 3.3 skizziert. Standardmäßige Probenpräparationen werden in den entsprechenden Unterkapiteln erwähnt.

4.1 Strukturelle und chemische Charakterisierung

Im folgenden Abschnitt werden die Charakterisierungsmethoden, die verwendet werden, um die Partikel- und Gefügeeigenschaften (BET, Kapitel 4.1.2 und REM, Kapitel 4.1.3), die Dichte (Kapitel 4.1.1), und die Phasenzusammensetzung (XRD, Kapitel 4.1.4) der Proben zu bestimmen, kurz erläutert. Besonders wird dabei auf die Messtechnik eingegangen, auftretende Schwierigkeiten und Besonderheiten werden dabei ausführlicher betrachtet.

4.1.1 Dichtebestimmung

Für Pulverproben wird die Dichte ρ durch ein Heliumpyknometer AccuPyc 1330 der Micromeritics GmbH bestimmt. Zuvor wird das Pulver auf 160 °C erhitzt, um an der Oberfläche adsorbiertes Wasser zu verdampfen. Anschließend wird mithilfe des vollautomatischen Gasverdrängungspyknometers die Dichte ρ der Pulver und das Volumen aus der Druckänderung des Gases beim Expandieren vom Probenraum in den Expansionsraum bestimmt. Durch einen Spülvorgang werden der Probenraum und das Pulver gereinigt, dabei werden Luft, Wasserdampf und andere Kontaminationen aus dem Probenraum entfernt.

Die geometrische Dichte für gesinterte Proben wird über die Bestimmung der Masse und des Probenvolumens durchgeführt. Für asymmetrische Probengeometrien wird zunächst die Höhe bestimmt, anschließend die Deckfläche fotografiert und durch die Analysesoftware (ImageJ) ausgewertet.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Dichte ist die Verwendung des Archimedischen Prinzips. Das Archimedische Prinzip besagt, dass die Auftriebskraft $F_{Auftrieb}$ (kurz Auftrieb) eines Körpers gleich der Gewichtskraft F_{Fl} der vom Körper verdrängten Flüssigkeit ist, kurz

$$F_{Auftrieb} = F_{Fl} = V_{Fl} \cdot \rho_{Fl} \cdot g \quad (4.1)$$

Die Proben werden zunächst entmagnetisiert und gewogen (Gewicht der Probe in Luft A), anschließend in einem Exsikkator evakuiert (ca. 4 h) und im Folgenden mit aufgekochten, destillierten Wasser infiltriert. Nach ca. 20 h werden die Proben, deren offene Porosität nun mit Wasser infiltriert ist, im destillierten Wasser innerhalb eines Korbes gewogen (Gewicht der Probe in Hilfsflüssigkeit B). Zur Bestimmung der offenen Porosität wird im letzten Schritt das Gewicht C der mit destilliertem Wasser infiltrierten Probe außerhalb der Flüssigkeit bestimmt. Für die Dichte ρ folgt aus Gleichung (4.1)

$$\rho = \frac{A}{A - B}(\rho_{Fl} - \rho_L) + \rho_L \quad (4.2)$$

mit der Luftdichte $\rho_L = 0,0012 \text{ g/cm}^3$. Der Vorteil besteht darin, dass auch Bruchstücke und stark

asymmetrische Proben leicht vermessen werden können. Verwendet werden dabei ein Dichtebestimmungskit und eine Waage von Mettler Toledo. Der genaue Messaufbau und eine ausgiebige Beschreibung der Grundlagen zur Dichtebestimmung finden sich in [84].

4.1.2 BET-Methode

Die BET-Messung (Namensgeber: S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller) dient vorzugsweise als Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_m von Pulverproben oder poröser Festkörper. Aufgrund der verwendeten Adsorptionsmessung muss zunächst Wasser an der Probenoberfläche verdampft werden. Zum Ausheizen der Pulver unter N_2 wird der FlowerPrep 060 von Micromeritics verwendet. Die anschließende Gasadsorptionsmessung findet im Gemini von der Micromeritics GmbH statt. Über die adsorbierte Stoffmenge und den Gasdruck erfolgt die Bestimmung der Multischichtadsorptionsisotherme (BET-Isotherme), aus der die spezifische Oberfläche S_m berechnet werden kann. Unter der Annahme, dass die Partikel gleich große Kugeln darstellen, lässt sich die Partikelgröße über den Sauterdurchmesser $\bar{x}_{1,2}$ abschätzen:

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{6}{\rho \cdot S_m} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung des Sauterdurchmessers wird zuvor die Pulverdichte ρ durch Heliumpyknometrie (Kapitel 4.1.1) bestimmt. Es ist zu beachten, dass eine hohe Genauigkeit des Sauterdurchmessers nur für kugelförmige Partikel zu erreichen ist. Abweichende Partikelformen verfälschen die Ergebnisse, weshalb zur genaueren Analyse der Partikelgrößen auf die REM-Aufnahmen zurückgegriffen wird. Weiterführende Beschreibungen sind in [85] gegeben.

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchung von Partikelmorphologien und Gefügeeigenschaften gesinterter Proben erfolgt mithilfe zweier Rasterelektronenmikroskope REM (engl. scanning electron microscope, SEM). Die hochauflösenden REM-Abbildungen sind mit einem XL-30 (FEI/Philips) aufgenommen worden. Das System verfügt über eine Feldemissionskathode, mit der Aufnahmen bis zu 2 nm Auflösung ermöglicht werden. Für REM-Abbildungen mit geringerer Auflösung und energiedispersiver Röntgenspektroskopie wird ein JEOL JSM 6610LV verwendet.

Dabei findet über eine Wolframkathode und einen Wehneltzylinder die Elektronenerzeugung statt. Für beide Systeme wird durch einen Elektronenstrahl (Primärelektronen) die Probenoberfläche gerastert. Die vertikale Ausdehnung der Elektronendiffusionswolke beträgt, in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung und dem zu untersuchenden Material (Kristallstruktur, Ordnungszahl der Elemente), bis zu ca. 1,5 μm . Dabei treten in Abhängigkeit von der Eindringtiefe unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Elektronen und der Probe auf. Mithilfe entsprechender Detektoren

können die verschiedenen Sekundärprozesse erfasst werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Signalarten verwendet:

- **Sekundärelektronenkontrast:**

Sekundärelektronen (engl. secondary electrons) entstehen durch unelastische Streuprozess der Primärelektronen mit Elektronen von Atomen aus ca. 1 - 10 nm Tiefe der zu untersuchenden Probe. Der oberflächensensitive Sekundärelektronenkontrast bildet somit die Probentopographie ab. Die Sekundärelektronen weisen Energien von einigen Elektronenvolt auf und werden in den verwendeten Rasterelektronenmikroskopen mit Szintillator-Photomultiplier-Detektoren erfasst.

- **Rückstreuelektronenkontrast:**

Durch die Detektion rückgestreuter Primärelektronen (engl. backscattered electrons, BSE) ist vorzugsweise ein Materialkontrast zu beobachten. Dabei kommt es zu einer stärkeren Rückstreuung an schweren Elementen mit hoher Ordnungszahl (heller Kontrast). Die rückgestreuten Elektronen weisen Energien von einigen keV auf, die Austrittstiefe liegt dabei, in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung, in der Größenordnung von 100 nm.

- **Energiedispersive Röntgenspektroskopie:**

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) erfolgt mithilfe des JEOL JSM 6610LV (Detektor JED 2300). Mit EDX kann auf die Elementzusammensetzung einzelner Partikel und Körner geschlossen werden. Die detektierten Röntgenquanten entstehen beispielsweise aufgrund des Herausstoßens kernnaher Elektronen der Atome durch die Primärelektronen. Die entstandene Lücke wird durch den Übergang eines Elektrons aus höheren Orbitalen in den Grundzustand geschlossen. Die dabei auftretende Energiedifferenz wird durch das Freiwerden eines charakteristischen Röntgenquants ausgeglichen. Die Austrittstiefe der Röntgenquanten und die laterale Auflösung betragen dabei, in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung, ca. 1 μm (20 keV).

Weitere Signalarten der Rasterelektronenmikroskopie sind unter anderem die oberflächennahen Auger-Elektronen und die in tieferen Schichten entstehende Bremsstrahlung und Röntgenfluoreszenz, welche in der vorliegenden Arbeit nicht genutzt worden sind. Ausführlich werden die Signalarten in [86, 87] erklärt.

4.1.4 Röntgendiffraktometrie

Die Phasenbestimmung der hergestellten Pulver und heißkompaktierten Magnete erfolgt mithilfe der Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD). Ebenfalls konnte aus den gemessenen Röntgendiffraktogrammen durch die Rietveld-Methode die Kristallitgröße und Gitterparameter bestimmt werden. Allgemein kann durch die Röntgendiffraktometrie eine Strukturanalyse, aufgrund der Beugung des monochromatischen Röntgenstrahls an einzelnen Netzebenen d_{hkl} , durchgeführt

werden. Für die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung, kann bei bekanntem Einfallswinkel Θ mithilfe der Bragg-Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\Theta \quad (4.4)$$

der Netzebenenabstand d_{hkl} bestimmt werden. Mithilfe anschließender Indizierung der Millerschen Indizes h , k und l kann auf die Kristallstruktur geschlossen werden. Die Indizierung und Phasenbestimmung erfolgt dabei über den Abgleich mit Referenzmessungen und theoretischen Kristall- bzw. Phasenberechnungen.

Die Pulver wurden an der Ernst-Abbe-Hochschule Jena und einzelne gesinterte Magnete bei der Siemens AG mithilfe eines D8 ADVANCE (Bruker AXS) charakterisiert. Die Röntgenuntersuchung erfolgt mit Cu-K_α -Strahlung und einer Wellenlänge von 0,15405929 nm. Die Messungen bei der Siemens AG fanden in der Bragg-Brentano-Geometrie statt, sekundärseitig wurde zur Unterdrückung der Fe-Fluoreszenzstrahlung ein Si(Li) Monochromator verwendet. Die Röntgendiffraktometrie ist unter anderem detaillierter in [88] beschrieben.

4.1.5 Dilatometrie

Zur Bestimmung der Schwindungskurven für freigesinterte Magnetwerkstoffe wird ein Schubstangendilatometer Dil 402c der NETZSCH GmbH eingesetzt. Die verwendeten Grünlinge werden, wie oben beschrieben, durch eine Feldpresse ausgerichtet vorgepresst. Die Schwindung wird entlang der z -Richtung des Grünlings bestimmt. Da sowohl Schubstange als auch Probe einer Temperatur von bis zu 1300 °C ausgesetzt ist, erfolgt eine indirekte Bestimmung der prozentualen Schwindung des Magnetwerkstoffs in z -Richtung. Die Messungen erfolgen unter Atmosphärenbedingung mit einer Aufheizrate von 600 K/h. Die Dilatometrie ist in der weiterführenden Literatur [89, 90] erläutert.

4.2 Magnetische Charakterisierung

Im Folgenden werden die Analysemethoden zur magnetischen Charakterisierung vorgestellt. Für Pulver und kleinere Probenbruchstücke erfolgt die magnetische Charakterisierung durch SQUID-Magnetometrie, für größere Probengeometrien werden die magnetischen Eigenschaften mithilfe eines Hystographen ermittelt. Die Untersuchung der magnetischen Domänenkonfigurationen erfolgt unter Verwendung eines Magnetkraftmikroskops (MFM). Die genaue Funktionsweise der Messgeräte sowie auftretende Schwierigkeiten und Besonderheiten werden im Folgenden ausführlicher betrachtet.

4.2.1 SQUID-Magnetometrie

Mithilfe der SQUID-Magnetometrie werden die magnetischen Eigenschaften und der mögliche Ausrichtungswinkel der hergestellten Pulver nach den verschiedenen Prozessschritten untersucht. Ebenfalls können kleine Bruchstücke der in Kapitel 5.2 hergestellten Ferritmagnete bezüglich der magnetischen Eigenschaften analysiert werden. Das verwendete MPMS XL der LOT-QuantumDesign GmbH wird im Anhang unter Abbildung 7.3 gezeigt. Die ausführliche Probenpräparation ist in Kapitel 3.3 gegeben. Nach der Präparation wird im ersten Schritt der Strohhalm mit der Probe über einen Transferstab zwischen den supraleitenden Pick-up-Spulen des SQUID-Magnetometers installiert, dargestellt in Abbildung 4.1 a). Bei der Messung wird die Probe durch das supraleiten-

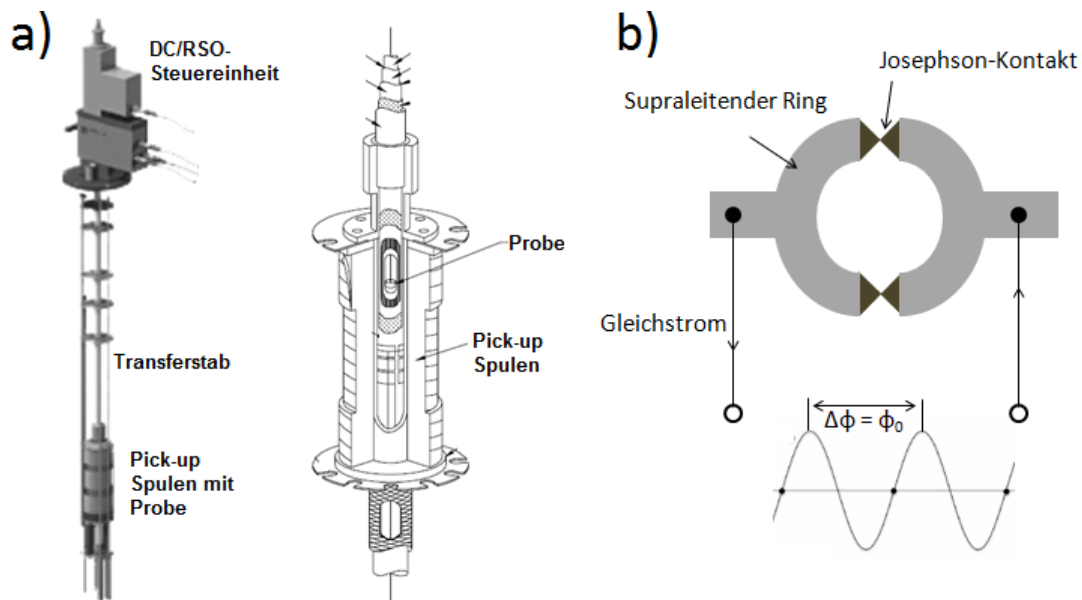


Abb. 4.1: a) Schematischer Aufbau der Pick-up-Spulen mit Probe und Transferstab, nach [91].
b) Darstellung des Messprinzips durch einen Josephson-Kontakt [92].

de Spulensystem bewegt. Sehr geringe Magnetfeldänderungen erzeugen hierbei Abschirmströme, die wiederum mit dem eigentlichen SQUID-Sensor gekoppelt werden. Der SQUID-Sensor besteht aus einem supraleitenden Ring, in dem die sogenannte Flussquantisierung stattfindet. Zusätzlich

ist der supraleitende Ring an zwei Stellen durch Tunnelkontakte (Josephson-Kontakt) unterbrochen. Das Anlegen eines Gleichstroms ermöglicht es, die abfallende Spannung zu messen. Kleinste Veränderungen des magnetischen Flusses führen infolgedessen zur Veränderung der gemessenen Fluss-Spannungs-Kennlinie. Eine Periode der gemessenen sinusförmigen Spannung entspricht dabei genau einem Flussquant [91]. Die prinzipielle Messung der Magnetflussänderung durch den Josephson-Kontakt wird in Abbildung 4.1 b) gezeigt. Die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung aus den Hysteresemessungen erfolgte beim maximalen Magnetfeld von 5570 kA/m (bei 300 K). Weiterführende Informationen zum verwendeten System und zur Messtechnik finden sich in [91].

4.2.2 Hystograph-Messung

Die magnetischen Eigenschaften der freigesinterten und heißkompaktierten Hexaferritmagnete werden mithilfe des Hystographs HG 200 von der Brockhaus Messtechnik GmbH bestimmt. Dabei wird über zwei Eisenpolschuhe der Magnet im geschlossenen magnetischen Kreis vermessen. Die Hystograph-Messung erfolgt bei konstanter Flussänderung $d\Phi/dt$ und vermeidet dabei Phasenverschiebungen zwischen Feldstärke- und Polarisationsmessung. Die Hysteresekurve wird im äußeren Feld von -1500 bis 1500 kA/m bestimmt. Mit einer J-kompensierten Umspule wird aus den induzierten Spannungen der magnetische Fluss und die magnetische Flussdichte der hartmagnetischen Proben bestimmt, dargestellt in Abbildung 4.2. Die Messtechnik zeigte im oberen Feldbereich ein

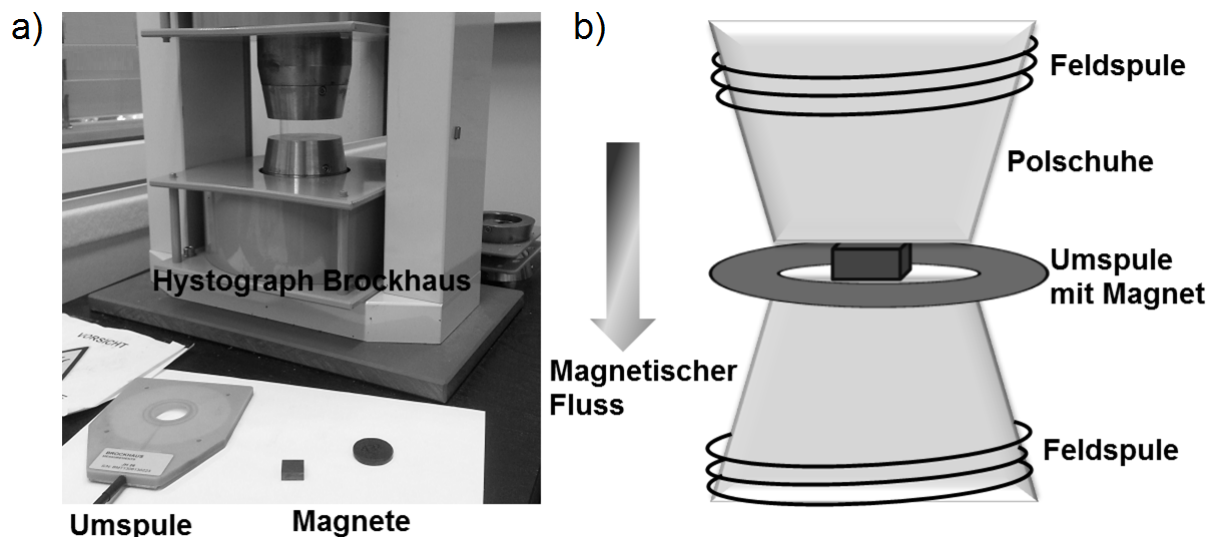


Abb. 4.2: a) Hystograph HG 200 mit Messequipment von Brockhaus Messtechnik. b) Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Hystographen.

Abknicken der Hystereseschleife, bedingt durch die Sättigung der Polschuhe, weshalb in der weiteren Auswertung und Diskussion die durch Hystograph-Messung bestimmten Polarisierungen vor dem Abknicken bei 1,26 T angegeben und verglichen werden. Zur Verifizierung der Sättigungspolarisationen werden zusätzlich Bruchstücke im SQUID-Magnetometer vermessen. Dabei zeigen sich vor

allem für hochkoerzitive Al-reiche Hexaferri- te mit geringer Sättigungspolarisation deutliche Differenzen zwischen Hystograph- und SQUID-Magnetometrie-Messungen, siehe Anhang. Ausführliche technische Daten sowie weitere Informationen zum Hystograph HG 200 sind auf der Brockhaus Internetseite [93] gegeben.

4.2.3 Magnetkraftmikroskopie

Zunächst wird die Probenoberfläche mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (engl. scanning force microscope, SFM) abgefahren, wobei kurzreichweitige Wechselwirkungen wie Van-de-Waals- oder Coulomb-Wechselwirkungen detektiert werden. Durch magnetische Kraftmikroskopie (engl. magnetic force microscope, MFM) kann anschließend die Wechselwirkung zwischen magnetischer Spitze und Magnetisierungsverteilung an der Probenoberfläche untersucht werden. Dafür wird der gemessene Topographiescan in einer konstanten Höhe von 30 - 200 nm an derselben Stelle erneut nachgefahren. Der MFM-Cantilever, an dessen Ende die magnetische Spitze (Koerzitivfeldstärke ca. 0,5 T) lokalisiert ist, wird dabei mit der Eigenfrequenz f_0 zu harmonischen Schwingungen angeregt. Über eine Glasfaser wird die Schwingungen durch Laserreflexion und Photodetektor detektiert. Durch Wechselwirkungen der Spitze mit dem magnetischen Streufeld der Probe kann eine Frequenzänderung Δf oder Phasenverschiebung der Schwingung beobachtet werden. Die Frequenzänderung ist proportional zur z-Komponente des Kraftgradienten $\frac{dF_z}{dz}$ zwischen Probenstreufeld und Spitze

$$\Delta f \approx -\frac{f_0}{2k} \frac{dF_z}{dz} \quad (4.5)$$

Wobei k die Federkonstante ist. Die gemessene Frequenz- oder Phasenverschiebung des zweiten Scans basiert somit nur auf langreichweitigen magnetischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe. Die MFM-Messungen erfolgten an der TU Darmstadt mit einem MFM-System der Attocube Systems AG, schematisch präsentiert in Abbildung 4.3. Das System kann zusätzlich innerhalb eines PPMS (QD) betrieben werden, was feld- und temperaturabhängige Messungen ermöglicht. Für die untersuchten Proben erfolgen die Feldmessungen im Bereich von -5 bis +5 T bei 300 K.

Vergleichbare Messungen zur Untersuchung der Magnetisierungsverteilung in Körnern > 500 nm können durch Kerr-Mikroskopie durchgeführt werden. Beim sogenannten magneto-optischen Kerr-Effekt wechselwirkt linear polarisiertes Licht mit der Magnetisierung der Probe, wodurch die Polarisationsrichtung gedreht wird. In Abhängigkeit von der Strahlengeometrie unterscheidet man drei verschiedene Kerr-Effekte, den **polaren** (Licht fällt senkrecht auf die Probe, Magnetisierung der Probe liegt senkrecht zur Oberfläche), den **longitudinalen** (Licht fällt in einem Winkel von 20° bis 60° auf die Probe, Magnetisierung der Probe parallel zur Einfallsebene) und den **transversa-**

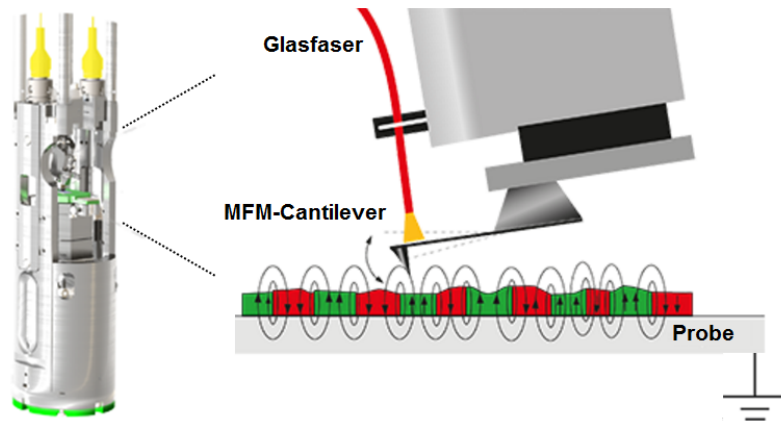


Abb. 4.3: Schema des Attocube-MFM-Kopfes mit Messprinzip nach [94].

len Kerr-Effekt (Licht fällt in einem Winkel von 20° bis 60° auf die Probe, Magnetisierung der Probe senkrecht zur Einfallsebene). Die zu beobachtende Kerr-Amplitude ist dabei unter anderem abhängig von der Sättigungsmagnetisierung der Probe. Für die vorliegenden Hexaferrite ergibt sich aufgrund der verringerten Magnetisierung ein sehr geringer Kerr-Kontrast vor allem für größere Kornstrukturen. Der Nachweis durch Kerr-Mikroskopie von Multidomänenzuständen in größeren Kornstrukturen, wie sie durch MFM in Kapitel 5.3 beobachtet werden, konnte daher nicht erbracht werden. Im Anhang 7 wird gezeigt, dass zumindest ein leichter Kerr-Kontrast für feinkristalline Bereich beobachtet werden kann.

Im Vergleich zur Kerr-Mikroskopie ist die MFM-Messungen auf z-Streufelder begrenzt und eine Messung deutlich zeitintensiver. Der ausschlaggebende Vorteil der MFM-Mikroskopie liegt in der erhöhten Auflösung, die vor allem für feinkristalline Gefüge benötigt wird. Zusätzlich können im verwendeten System axiale Magnetfelder von bis zu 7 T angelegt werden. Weiterführende Beschreibungen der MFM- und Kerr-Mikroskopie finden sich beispielsweise in den Lehrbüchern [28, 95].

5 Auswertung und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Ferritpulverherstellung und Pulveroptimierung durch Ausheilung (Kapitel 5.1.1 - 5.1.3) präsentiert. Die gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme sowie die Bestimmung der jeweiligen Phasenanteile aus den Röntgendiffraktogrammen erfolgte in Kooperation mit dem Verbundprojektpartner EAH Jena (Timmy Reimann). Die Aufnahme der EDX-, BSE- und REM-Pulverabbildungen erfolgte mit technischer Unterstützung der Siemens Analytik Abteilung durch Dr. Iris Hahn, Dr. Thomas Berthold, Reiner Kerner und Theodora Ohnemus. Ausführlich erfolgt im Unterkapitel 5.1.2 die Untersuchung von Mahlprozessen und deren Auswirkung auf die Pulvereigenschaften. Die Pulvereigenschaften werden ausführlicher mit den von Taguchi *et al.* [39] gezeigten Ergebnissen zur Herstellung SE-freier Hochleistungsferritmagnete verglichen. Die in [39] beschriebene SE- und Co-freie Pulversynthese sowie die anschließende Magnetherstellung ermöglicht erstmals die Produktion von SE-freien Hexaferritmagneten, deren magnetischen Kennwerte vergleichbar mit LaCo-substituierten Hexaferriten sind (TDK-Produktserie FB9).

Durch Betrachtung der Neukurven (Kapitel 5.1.4) wird auf den Einfluss des neu erarbeiteten Pulverherstellungsprozesses auf die Partikelgrößen und magnetischen Eigenschaften eingegangen. In Abschnitt 5.1.5 werden die magnetischen Pulvereigenschaften verschiedenster Kompositansätze erläutert. Im Rahmen des Förderprojekts KomMa fand eine intensive Zusammenarbeit bei der Untersuchung von FeCoB-Ferrit-Kompositen mit der TU Darmstadt (Dr. Imants Dirba) statt.

Die vorgestellten Pulver dienen als Ausgangsmaterialien für die in Abschnitt 5.2 dargestellten Kompaktierungsexperimente. Zunächst wird der Einfluss von Sintertemperatur und Sinteradditiven auf die magnetischen Kennwerte des Hexaferrits beim Freisintern diskutiert. Die Untersuchungen erfolgten sowohl an hochenergetisch gemahlenem als auch für das neu entwickelte ausgeheilte Pulver. Die Ergebnisse des Heißpressens (Kapitel 5.2.2) für die nanoskaligen Ferrite und Ferritkomposite werden anschließend dargestellt und bezüglich der magnetischen und mechanischen Eigenschaften miteinander verglichen. Die Abbildung der Magnetsegmente mittels EDX-, BSE- und REM erfolgte durch die technische Unterstützung von Dr. Thomas Berthold sowie für XRD-Untersuchungen durch Dr. Manfred Schuster (Siemens Analytik Abteilung).

Zuletzt erfolgt in Kapitel 5.3 die Untersuchung des Koerzitivfeldmechanismus von Hexaferrit mithilfe magnetischer Kraftmikroskopie (MFM). Dabei wird *in situ* die magnetische Domänenentwicklung im äußeren Magnetfeld von -5 bis +5 T untersucht und mit der Korngröße korreliert. Die MFM-Messungen erfolgten in den Laboreinrichtungen des Verbundprojektpartners TU Darmstadt in enger Kooperation mit Tim Helbig.

5.1 Untersuchung und Optimierung von Hexaferritpulver

5.1.1 Aktivierung und Kalzinierung

Eine Voraussetzung für die homogene Phasenbildung von Hexaferrit stellt die homogene Durchmischung der Ausgangsmaterialien dar. Des Weiteren werden für die Synthese feinkörniger Hexaferritpulver mittels Top-down-Synthese bereits vor der Kalzinierung möglichst nanoskalige und homogen durchmischte Ausgangsmaterialien benötigt [39]. Zur Herstellung nanoskaligen Sr-Hexaferrits werden deshalb die Ausgangsmaterialien Fe_2O_3 , SrCO_3 und Al_2O_3 zunächst mechanochemisch aktiviert (Legierungsprozess). Der sechsstündige Legierungsprozess ermöglicht eine homogene Durchmischung der Ausgangsmaterialien. Gleichzeitig werden die Ausgangsmaterialien auf eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 200 nm klein gemahlen, dargestellt in Abbildung 5.1 a).

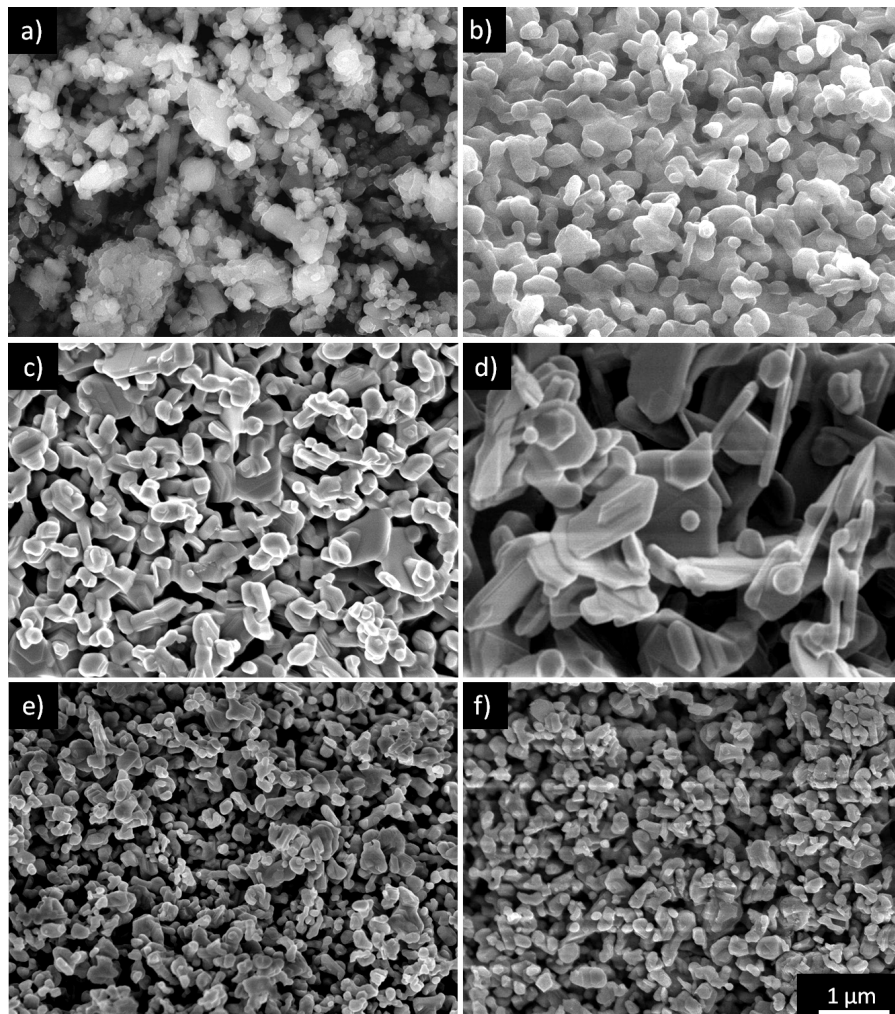


Abb. 5.1: a) REM-Aufnahmen von aktiviertem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver. Morphologie des Pulvers $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nach Kalzinierung bei b) 1000 °C, c) 1100 °C, d) 1150 °C und nach 1100 °C Kalzinierung von e) $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ und f) $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$. Der gezeigte Maßstab gilt für alle Aufnahmen.

Vereinzelte Partikel sind in der Größenordnung von 1 μm , weisen aber bei hochauflösenden Partikeluntersuchungen Agglomerate von Subpartikeln im Größenbereich von 30 bis 200 nm auf. In [39] erfolgte die Zugabe von SrCO_3 über eine Zwischenreaktion der Ausgangsmaterialien SrCl_2 und Na_2CO_3 . Das gebildete NaCl wird anschließend ausgewaschen, übrig bleiben 20 nm große SrCO_3 -Partikel. Diese Größenordnung kann nur vereinzelt für die gemahlenen Partikel in der vorliegenden Arbeit durch die sechsstündige mechanochemische Aktivierung erzielt werden.

Die anschließende Kalzinierung erfolgt im Temperaturbereich von 900 bis 1300 $^\circ\text{C}$, wodurch Pulver mit unterschiedlichster Partikelgrößenverteilung, Phasenreinheit und magnetischen Eigenschaften synthetisiert werden können. Exemplarisch sind in Abbildung 5.1 b) bis d) die REM-Aufnahmen von reinem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nach Kalzinierung bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Kalzinierungstemperaturen von bis zu 1000 $^\circ\text{C}$ ermöglichen die Synthese von Partikeln im Bereich von 100 bis 700 nm (durchschnittliche Partikelgröße: 190 nm, entspricht dem Modus der Partikelgrößenverteilung aus REM-Analysen, Definition siehe Anhang 7.6) und führen zu einer leichten Sinterhalsbildung und sehr großen Agglomeraten. Bereits für Kalzinierungstemperaturen von 1100 $^\circ\text{C}$ ergibt sich ein stärkeres Partikelwachstum, das in Partikelgrößenverteilungen von 100 bis 1100 nm (Abbildung 5.1 c)) resultiert.

Nach Kalzinierung bei 1150 $^\circ\text{C}$ weist das Pulver eine Partikelgrößenverteilung von 300 bis 2000 nm auf. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1100 nm sind die Körner größer als die kritische Eindomänenteilchengröße von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM). Zusätzlich sind die Partikel sehr flach. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, resultiert eine erhöhte laterale Ausdehnung entlang der Basalebene in einem erhöhten Seitenverhältnis W/t und in einer reduzierten Koerzitivfeldstärke. Durchschnittliche Partikelgrößen von 300 nm, wie in [39] nach 1200 $^\circ\text{C}$ Kalzinierung gezeigt, können für Kalzinierungstemperaturen > 1000 $^\circ\text{C}$ durch das verwendete Verfahren und die gewählten Prozessparameter nicht erreicht werden.

Die zu beobachtenden Partikelgrößen sind stark abhängig vom Al-Gehalt der Proben. Es zeigt sich, dass mittels Al-Substitution das Kornwachstum gehemmt werden kann. Die Kalzinierungstemperaturen zur Bildung von Al-substituiertem $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (Al_xSrM) liegen dabei, in Abhängigkeit vom Al-Gehalt, deutlich oberhalb von reinem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Für Kalzinierungstemperaturen von 1100 $^\circ\text{C}$ zeigen die Al-substituierten Pulver, dargestellt in Abbildung 5.1 e) und f), deutlich homogenere und kleinere Partikel im Vergleich zu $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Abbildung 5.1 c)) auf. Vereinzelt kommt es ebenfalls zur Sinterhalsbildung, allerdings setzt verstärktes Kornwachstum erst oberhalb von 1100 $^\circ\text{C}$ ein.

Die folgenden Messungen der Röntgendiffraktogramme und Auswertungen der Phasenanteile erfolgten beim Projektpartner EAH Jena durch Timmy Reimann. Die gemessenen Röntgendifrak-

togramme für unterschiedliche Al- substituierte Pulver nach Kalzinierung bei 1100 °C werden in Abbildung 5.2 gezeigt. Für $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und mit geringem Al-Gehalt substituierte $\text{SrFe}_{11,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{19}$ -

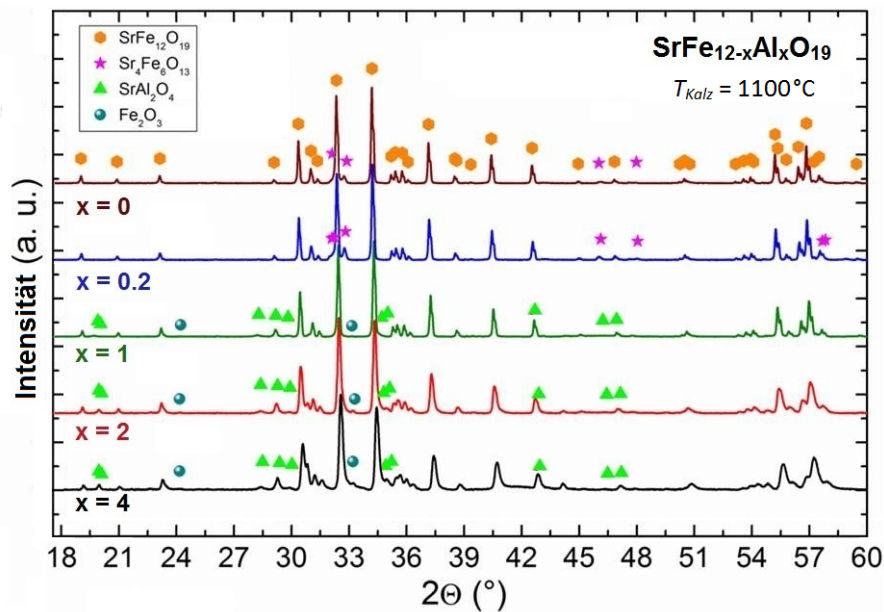


Abb. 5.2: Röntgendiffraktogramme von $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ -Pulver nach 1100 °C Kalzinierung. Die Messungen der Röntgendiffraktogramme erfolgten beim Projektpartner EAH Jena.

Pulver ($\text{Al}_{0,2}\text{SrM}$) kann nach der Kalzinierung ein Anteil von > 95 % Hexaferritphase nachgewiesen werden. Die in Abbildung 5.2 zusätzlich auftretenden Reflexe bei 32,82° und 46,13° können $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ zugeordnet werden. Dies entspricht den erwarteten Phasen für Kalzinierungstemperaturen < 1200 °C, wie dem Phasendiagramm in Kapitel 2.2.1, Abbildung 2.7, zu entnehmen ist.

Mit höherem Al-Gehalt sinkt nach der Kalzinierung bei 1100 °C der Phasenanteil von Hexaferrit, und es kommt zur verstärkten Ausbildung von Zweitphasen. Die Syntheseansätze mit erhöhtem Al-Gehalt - die Pulver $\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19}$ (Al_1SrM), $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (Al_2SrM) und $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ (Al_4SrM) - enthalten nach der Kalzinierung SrAl_2O_4 als Zweitphase. Des Weiteren sind in den Pulvern $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ nach der Kalzinierung geringe Phasenanteile des Ausgangsmaterials Fe_2O_3 nachzuweisen. Daraus lässt sich schließen, dass zur Herstellung einphasiger, Al-substituierter Hexaferrite, nach mechanochemischer Aktivierung, eine erhöhte Kalzinierungstemperatur im Vergleich zu Al-freien Hexaferrit notwendig ist. Des Weiteren kann nach [96] durch eine längere Kalzinierungsdauer von 12 h die reine Al-substituierte Hexaferritphase synthetisiert werden. Aufgrund von verstärktem Partikelwachstum wird auf längere Haltezeiten verzichtet.

Die beobachteten Einflüsse des Al-Gehalts und der unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen auf Partikelgröße und Phasenbildung haben direkte Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Pulver. In Abbildung 5.3 werden die Koerzitivfeldstärken H_c a) und Sättigungsmagnetisierungen M_s b) der vorgestellten Pulver gezeigt; dabei variiert die Kalzinierungs-

temperatur zwischen 900 und 1300 °C. Um die Werte später besser mit den gepressten Proben (Messung der Polarisation J mithilfe des Hystographen erfolgt in T) vergleichen zu können, werden im weiteren Verlauf die Koerzitivfeldstärken $\mu_0 H_c$ und die Polarisation J jeweils in T bzw. mT diskutiert. Für Pulver mit geringem Al-Gehalt ($x \leq 1$) kann eine maximale Koerzitivfeldstärke

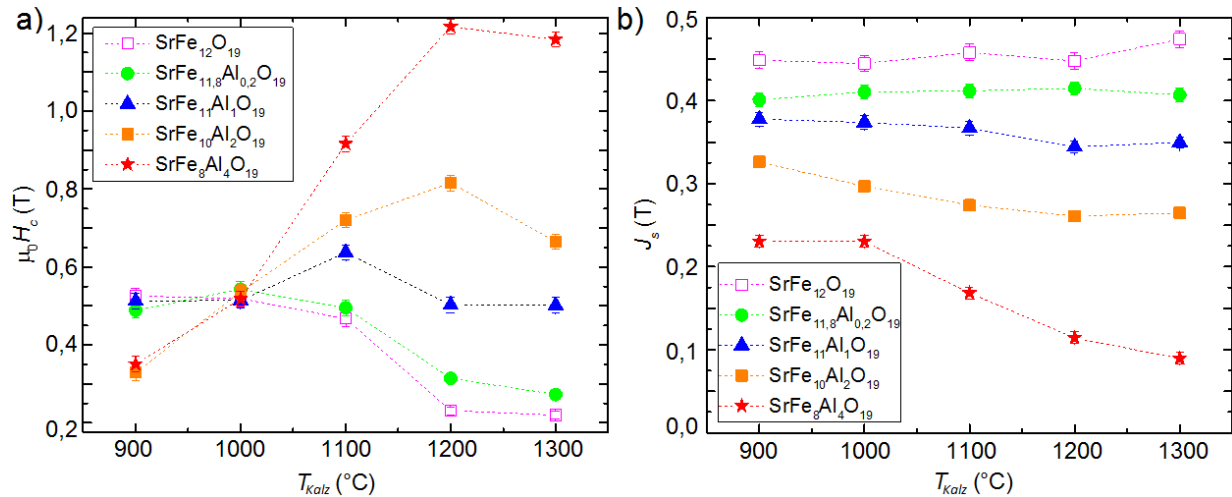


Abb. 5.3: a) Koerzitivfeldstärke und b) Sättigungspolarisation (gemessen bei 5570 kA/m bzw. 7 T) von $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ -Pulver in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

von ca. 630 mT nach Kalzinierungen im Temperaturbereich von 1000 bis 1100 °C erreicht werden. Höhere Kalzinierungstemperaturen führen zu verstärktem Partikelwachstum oberhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße und somit zur Ausbildung von Multidomänenbereichen, die einen Rückgang der Koerzitivfeldstärke zur Folge haben. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass nach der 1150 °C Kalzinierung die Partikel deutlich plättchenförmiger sind, siehe Abbildung 5.1. Nach Gleichung 2.8 resultiert dies ebenfalls in einem Koerzitivfeldstärkenrückgang.

In Abbildung 5.3 a) ist zu beobachten, dass die verstärkte Substitution ($x > 1$) von Fe^{3+} durch Al^{3+} für Kalzinierungstemperaturen > 1100 °C zu einem weiteren Anstieg der Koerzitivfeldstärke bis zu 1,22 T führt. Die erhöhte Koerzitivfeldstärke ist in der partikelwachstumshemmenden Wirkung von Al und in der starken Abnahme der Polarisation (nach Gleichung 2.8) begründet. Zusätzlich zeigt sich die vollständige Phasenbildung Al-substituierter Pulver bei erhöhter Kalzinierungstemperatur. Für Kalzinierungstemperaturen von 1300 °C sinkt erneut die Koerzitivfeldstärke, bedingt durch verstärktes Partikelwachstum.

Die Sättigungspolarisation J_s zeigt die aus der Literatur [51] bekannte Abhängigkeit vom Al-Gehalt. Geringe Al-Substitutionen ($x \leq 1$) führen zu einem leichten Rückgang der Sättigungspolarisation und zu einem nahezu konstanten Verlauf über den betrachteten Temperaturbereich von 900 bis 1300 °C. Es ist zu erkennen, dass die Sättigungspolarisationen der erhöhten Al-Substitutionen ($x > 1$) deutlich reduziert sind und für höhere Kalzinierungstemperaturen ein weiterer Rückgang einsetzt. Dieser Effekt ist bedingt durch die vollständige Phasenbildung Al-substituierter Hexafer-

rite bei höheren Kalzinierungstemperaturen. Wie in der Literatur [38, 52] beschrieben, setzt die verstärkte Substitution von Fe^{3+} auf den Wyckoff-Positionen 12k und 2a (jeweils mit Spin-up) durch Al^{3+} ein, wodurch das magnetische Moment und die Sättigungspolarisation sinken (siehe Gorter-Modell, Kapitel 2.2.2).

Im Vergleich zur industriell verwendeten Feststoffreaktion der Ausgangsoxide kann durch die vorgestellte hochenergetische Aktivierung und Kalzinierung bei geringeren Temperaturen (1100 °C) ein feinkristallines Ausgangspulver mit gleichzeitig hoher Koerzitivfeldstärke und Sättigungspolarisation erreicht werden. Vergleichbare Ergebnisse konnten in [39] gezeigt werden. Aufgrund der geringen Kalzinierungstemperatur variiert in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Anteil von Zweitphasen. Im Vergleich zu Bottom-up-Synthesen werden im vorgestellten Prozess, aufgrund der hohen Kalzinierungstemperaturen und der damit verbundenen guten Kristallisation der Hexaferritphase, deutlich höhere Sättigungspolarisationen erreicht. Die Koerzitivfeldstärke ist, bedingt durch Partikelwachstum, deutlich verringert gegenüber den Bottom-up synthetisierten nanoskaligen (10 - 150 nm) Hexaferritpartikeln, beispielsweise durch Hydrothermalsynthese [61] oder nasschemische Verfahren (Zitratlösungen) [97] (Partikeldurchmesser: 45 nm, $\mu_0 H_c = 650$ mT, $J_s = 378$ mT) und Sol-Gel-Verfahren [98] (Partikeldurchmesser: 135 nm, $\mu_0 H_c = 620$ mT, $J_s = 461$ mT) hergestellt. Die erhöhte Sättigungspolarisation der Sol-Gel-Synthese konnte mit einer anschließenden Kalzinierung in NaCl erreicht werden und weicht somit von den standardmäßigen Bottom-up-Ansätzen etwas ab.

5.1.2 Mahlung

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, erfolgten in den letzten Jahrzehnten ausführliche Mahlstudien an Hexaferritpulvern, beispielsweise in [39, 82]. Darauf aufbauend muss allerdings in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess und den damit verbundenen Ausgangspartikelgrößen der Einfluss unterschiedlicher Mahlmethoden und -parameter auf das jeweilige Pulver neu untersucht werden. Die hier mithilfe mechanochemischer Aktivierung hergestellten Pulver weisen aufgrund der geringen Kalzinierungstemperatur von 1100 °C deutlich kleinere Partikel auf, im Vergleich zu kommerziell hochtemperaturkalziniertem Pulver (1 - 10 μm [13], konventionell kalziniert einige μm nach [39]). Somit ist eine wichtige Randbedingung für die Herstellung SE-freier Hochleistungsferritmagnete nach [39] erfüllt.

Zur Untersuchung der Vor- bzw. Nachteile der zu studierenden Mahlprozesse auf die Pulvereigenschaften werden sowohl sehr fein- als auch grobkörnige, hochtemperaturkalzinierte Pulver gemahlen. Die verwendeten Mahlmethoden inklusive der variierten Mahlparameter sind ausführlich in Kapitel 3.1.2 beschrieben. In der Literatur finden sich unterschiedliche Notationen für den energetischen Einfluss verschiedenster Mahlmethoden. So wird beispielsweise in [99] die Mahlung mit Planetenkugelmühle (30 h, 125 - 400 U/min, variierende Mahlkugeln) als hochenergetische Methode bezeichnet. In Abhängigkeit von der Drehzahl werden in der vorliegenden Arbeit die folgenden

Mahlmethoden definiert und chronologisch untersucht:

1. Niederenergetische Mahlung auf dem Walzenstuhl (WM, 150 U/min)
2. Hochenergetische Mahlung mit einem Attritor (AM, 4400 U/min)
3. Mittlereenergetische Mahlung mit einer Planetenkugelmühle (PKM, 600 U/min)

Die Ergebnisse der verschiedenen Mahlprozesse werden im folgenden Abschnitt dargestellt und diskutiert.

1. Niederenergetische Mahlung auf dem Walzenstuhl - WM:

In Abbildung 5.4 sind exemplarisch die Pulver nach der Kalzinierung bei 1000 °C und 1150 °C nach dem niederenergetischen Mahlprozess (150 U/min) durch REM-Aufnahmen abgebildet.

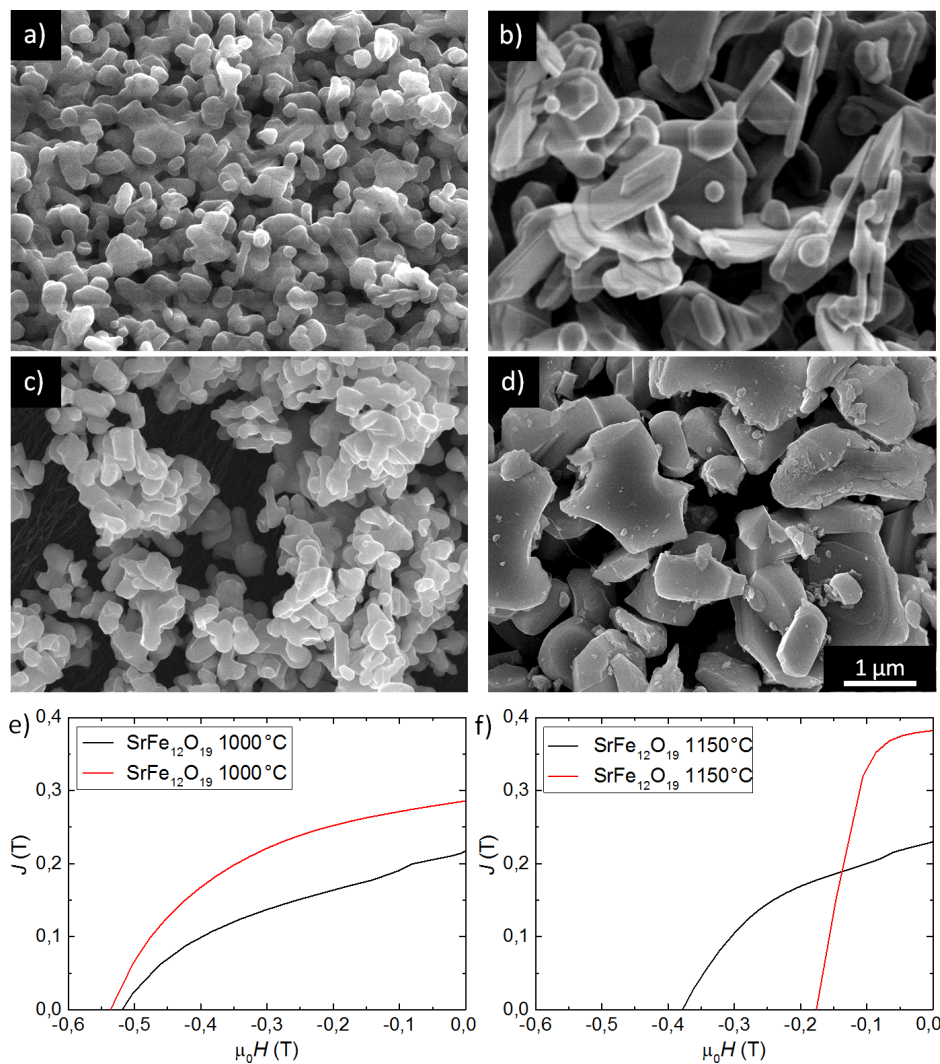


Abb. 5.4: REM-Aufnahmen von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nach Kalzinierung bei a) 1000 °C und b) 1150 °C. Morphologie nach 50 h niederenergetischer Mahlung der Pulver c) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 1000 °C und d) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 1150 °C. Zugehörige Entmagnetisierungskurven der Pulver e) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 1000 °C und f) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 1150 °C.

Morphologisch zeigt sich, dass die 48-stündige Walzenstuhlmahlung für kleinere Partikel ($T_{Kalz} = 1000\text{ °C}$) vorzugsweise die Partikel deagglomert. Darüber hinaus existieren weiterhin die vor der Mahlung beobachteten Sinterhälse. Für Partikel im Mikrometerbereich ($T_{Kalz} = 1150\text{ °C}$) kann eine verstärkte Mahlwirkung festgestellt werden, überwiegend erfolgt dabei die Zerstörung des Randbereichs größerer Partikel. Vereinzelt liegen aufgrund des Abbrechens der Partikelränder Partikel im Nanometerbereich vor, dargestellt in Abbildung 5.4 d). Das gemahlene Pulver weist somit eine stark inhomogene Partikelgrößenverteilung auf. Die beobachteten Oberflächendefekte der Partikel haben direkte Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften.

In Abbildung 5.4 sind die Entmagnetisierungskurven für die sowohl bei 1000 °C und 1150 °C kalzinierten als auch durch Walzenstuhlmahlung gemahlenen Pulver abgebildet. Die Entmagnetisierungskurve der feineren Pulver weist nach der 1000 °C Kalzinierung ein Koerzitivfeldstärke $\mu_0 H_c$ von 520 mT. Dabei kann eine Sättigungspolarisation J_s von 450 mT erreicht werden (nicht abgebildet). Aufgrund einer geringen Ausrichtbarkeit B_r/J_s des Pulvers von ca. 0,5 kann nur eine Remanenz B_r von 220 mT erreicht werden. Es ist zu beobachten, dass sich das Pulver, trotz Ausrichtung im SQUID-Magnetometer (siehe Kapitel 4.2.1), annähernd isotrop verhält. Daraus lässt sich schließen, dass das Pulver nach der Kalzinierung stark agglomert und teils versintert ist.

Durch anschließende Walzenstuhlmahlung steigt der Ausrichtungsgrad aufgrund von Deagglomerationen bis zu 0,64 an. Der Mahlprozess führt zu keiner signifikanten Veränderung der Sättigungspolarisation J_s und zu einer leichten Erhöhung der Koerzitivfeldstärke auf 540 mT. Die Ergebnisse bestätigen die mittels REM-Aufnahmen getroffenen Aussagen, dass der niederenergetische Mahlprozess eine geringe Mahlwirkung für feinkörnige Pulver aufweist. Vorzugsweise findet nur eine Deagglomeration von Partikeln statt.

Für hochtemperaturkalzinierte Pulver ergibt sich zunächst, aufgrund des oben beschriebenen Partikelwachstums (Partikeldurchmesser ist größer als der kritische Eindomänenteilchendurchmesser), eine geringere Koerzitivfeldstärke von ca. 380 mT. Gleichzeitig steigt die Sättigungspolarisation J_s auf 470 mT. Für die ebenfalls stark agglomerten und versinterten Pulver beträgt die Remanenz B_r ca. 230 mT und somit der Ausrichtungsgrad 0,49. Die anschließende Mahlung führt aufgrund der beobachteten Partikelzerstörung und Induzierung von Verspannungen [39] zu einem starken Rückgang der Koerzitivfeldstärke auf 180 mT. Die Erhöhung der Koerzitivfeldstärke, bedingt durch die Abnahme der Partikelgröße nach Gleichung 2.8, wird durch die starke Induzierung von Verspannungen nicht beobachtet. Die Sättigungspolarisation zeigt weiterhin keine signifikante Veränderung. Für den Ausrichtungsgrad des Pulvers kann durch die deagglomerierende Mahlung eine deutliche Steigerung auf 0,82 und somit eine erhöhte Remanenz von 380 mT beobachtet werden.

Vergleichbare niederenergetische Mahlmethode wurden vor der Kalzinierung als Legierungsansätze von Hexaferriten untersucht [99–101]. Allerdings zeigte sich für $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [99] keine Verbesserung im Vergleich zur im vorherigen Kapitel 5.1.1 eingeführten hochenergetischen Aktivie-

rung. Die hier gezeigte niederenergetische Mahlung kann vorzugsweise zur Deagglomeration sehr feiner Partikelagglomerate verwendet werden, deren magnetischen Eigenschaften durch den Mahlprozess nicht negativ beeinträchtigt werden dürfen. Da industriell Hochtemperaturkalzinierungen durchgeführt [13,39] werden, müssen im Anschluss die Mikrometerpartikel mithilfe entsprechender Mahlverfahren auf Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$ klein gemahlen werden. Im Folgenden werden mögliche Mahlansätze studiert, die sowohl für fein- als auch für grobkörnige Pulver eine effektivere Mahlwirkung aufweisen.

2. Hochenergetische Mahlung mit einem Attritor - AM:

Zur Herstellung nanoskaliger Hexaferritpartikel wurde als zweiter Mahlprozess die hochenergetische Attritormahlung (4400 U/min) untersucht. Die verwendeten Prozessparameter sind in Kapitel 3.1.2 erläutert. Aufgrund der stark unterschiedlichen Ergebnisse in Koerzitivfeldstärke und Ausrichtungsgrad nach der WM für fein- und grobkörniges Pulver, wird für die AM ein weiteres, mittelkörniges Pulver ($T_{Kalz} = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) untersucht. Das Pulver zeigt zwar eine leicht geringere Koerzitivfeldstärke von 470 mT, weist aber weiterhin Partikel unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße (Abbildung 5.1 c)) auf. Zusätzlich ist die Sättigungspolarisation leicht erhöht.

Die Morphologie der Partikel, der bei 1000 $^{\circ}\text{C}$, 1100 $^{\circ}\text{C}$ und 1150 $^{\circ}\text{C}$ kalzinierten Pulver nach dreistündiger Mahlung, sind in Abbildung 5.5 ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass die feinkörnigen Pulver nach dreistündiger Mahlung deutliche Oberflächendefekte und reduzierte Partikelgrößen im Bereich von 50 bis 1000 nm aufweisen, siehe Abbildung 5.5 a). Im Vergleich zu kalziniertem Pulver (Abbildung 5.1 b)) scheint der Anteil von Partikeln $< 200 \text{ nm}$ stark zuzunehmen. Allerdings können vereinzelt Partikel im Mikrometerbereich beobachtet werden. Die bei 1100 $^{\circ}\text{C}$ kalzinierten mittelkörnigen Pulver sind nach dreistündiger Mahlung deutlich an der Oberfläche beschädigt, dargestellt in Abbildung 5.5 b). Die im kalzinierten Pulver festgestellten Sinterhalsbildungen können nach der Mahlung nur noch vereinzelt beobachtet werden. Es ist weiterhin zu erkennen, dass deutlich kleinere Partikel mit einer Partikelgrößenverteilung von 50 bis 800 nm (durchschnittliche Partikelgröße: 260 nm), und damit unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße, erzeugt werden. Dies macht deutlich, dass der hochenergetische Mahlprozess für die bei 1100 $^{\circ}\text{C}$ kalzinierten Pulver eine effektive Zerkleinerung zur Erzeugung nanoskaliger Ferritpartikel darstellt.

Zur Herstellung homogenerer und kleinerer Partikel, kann die Mahldauer des hochenergetischen Mahlprozesses verlängert werden. Nach sechsstündiger Mahlung ergibt sich eine Partikelgrößenverteilung von 50 bis 430 nm, und somit entstehen Partikelgrößen unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße von Hexaferrit.

Um die durch REM-Aufnahmen bestimmten Partikelgrößen besser mit den im industriellen Prozess verwendeten spezifischen Oberflächen vergleichen zu können, wurden BET-Messungen durchgeführt. Mithilfe der Gleichung (4.3) wurde der Sauterdurchmesser der kalzinierten, drei- und

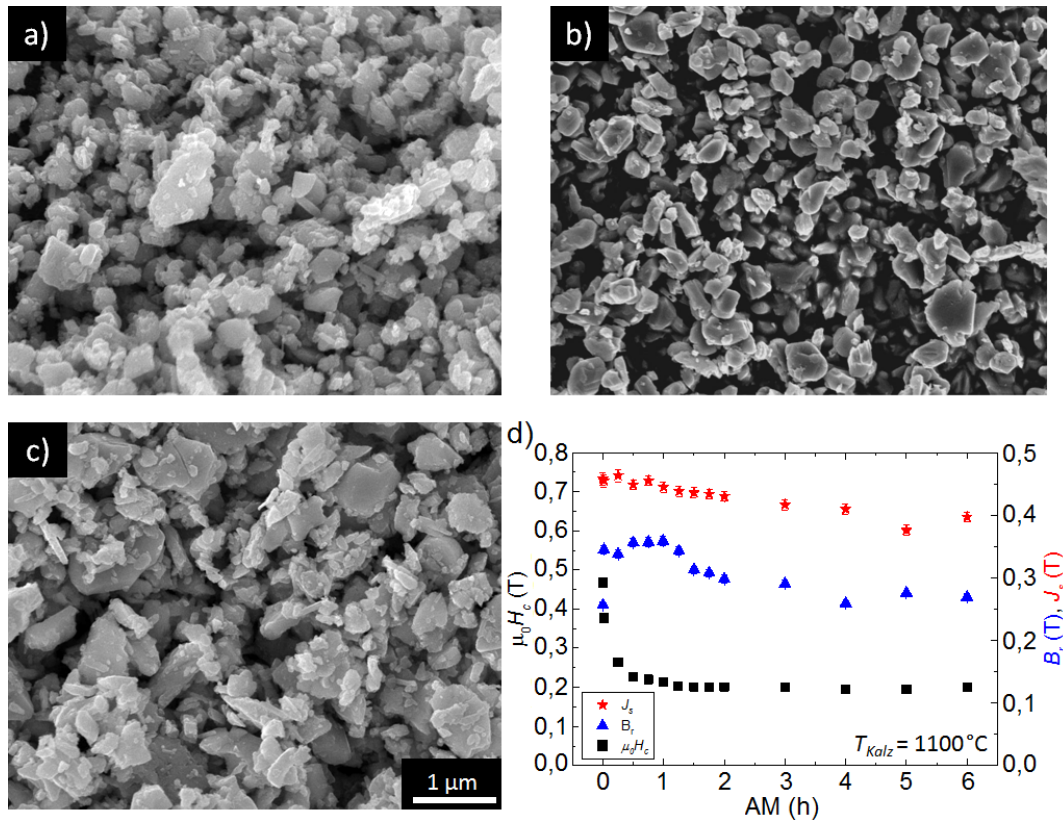


Abb. 5.5: REM-Aufnahmen nach 3 h hochenergetischer Mahlung von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulvern kalziniert bei a) 1000°C , b) 1100°C und c) 1150°C . d) Magnetische Kennwerte der mittelkörnigen $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver ($T_{Kalz} = 1100^\circ\text{C}$) nach der hochenergetischen Mahlung in Abhängigkeit von der Mahldauer.

sechsstündig gemahlenen Pulver bestimmt. Diese Methode stellt aufgrund der Annahme sphärischer Partikel eine starke Vereinfachung dar. Der Sauterdurchmesser liegt dabei am unteren Ende der ermittelten Partikelgrößenverteilungen. Der Sauterdurchmesser beträgt für kalzinierte Pulver 700 nm , nach dreistündiger Mahlung ca. 130 nm und nach sechsstündiger Mahlung ca. 80 nm . Somit konnten spezifische Partikeloberflächen von bis zu $14\text{ m}^2/\text{g}$ erreicht werden, die deutlich erhöht sind, als die industriell verwendeten $9 - 10\text{ m}^2/\text{g}$ (TDK [39], Tridelta Hartferrite GmbH [102]). Folglich kann durch hochenergetische Attritormahlung aus den 1100°C kalzinierten Pulvern ein sehr feines Ausgangsmaterial gewonnen werden.

In Abbildung 5.5 c) ist die Partikelmorphologie der bei 1150°C kalzinierten Pulver, nach dreistündiger Hochenergiemahlung, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die grobkörnigen Partikel deutlich zerkleinert und ebenfalls an der Partikeloberfläche beschädigt sind, allerdings bestehen weiterhin zahlreiche Partikel im Mikrometerbereich. Zusätzlich existieren zahlreiche nanoskalige Partikel, die durch das Abbrechen von Rändern und Kanten der grobkörnigen Mikrometerpartikel entstehen. Dies macht deutlich, dass die Hochenergiemahlung auch zur Zerkleinerung grobkörniger Pulver geeignet ist, allerdings zur Herstellung homogener nanoskaliger Hexaferritpartikel eine deutlich längere Mahldauer benötigt wird.

Die magnetischen Eigenschaften nach der hochenergetischen Mahlung werden ausführlich für die bei 1100 °C kalzinierten Pulver in Abbildung 5.5 d) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Sättigungspolarisation einen kontinuierlichen Rückgang von 450 auf ca. 390 mT aufweist, begründet werden kann dies durch eine einsetzende Degradation der Hexaferritphase aufgrund des hochenergetischen Mahlprozesses. Ketov *et al.* zeigten in [15], dass durch hochenergetische Mahlung (700 U/min, $m_{\text{Pulver}} : m_{\text{Kugeln}} = 1 : 10$) bereits nach kurzer Zeit eine starke Amorphisierung der Hexaferritphase einsetzt und diese einen starken Rückgang der magnetischen Kennwerte zur Folge hat. Eine derartig starke Amorphisierung findet unter den verwendeten Prozessparametern für die AM nicht statt. In [103] wird ausführlicher auf die Degradation des hier vorgestellten Pulvers nach dreistündiger hochenergetischer Mahlung eingegangen.

Die Remanenz zeigt zunächst einen sprunghaften Anstieg nach fünfminütiger Mahlung auf, wobei vorzugsweise Versinterungen und Agglomerate aufgebrochen werden. Nach ca. 60 min kann ein Ausrichtungsgrad von 0,78 und somit eine maximale Remanenz von 350 mT erreicht werden. Anschließend setzt durch die verstärkte Phasendegradation ein Rückgang der Remanenz bis auf 260 mT ein. Die Koerzitivfeldstärke sinkt innerhalb der ersten Stunde von 480 auf 220 mT. Anschließend stellt sich ein in etwa konstanter Wert von 190 mT für die Koerzitivfeldstärke ein, der mit den Koerzitivfeldstärken nach dem Mahlprozess in [39] vergleichbar ist. Für hochtemperaturkalzinierte Pulver ist ein analoger Verlauf zu beobachten. Der starke Rückgang der Koerzitivfeldstärke ist bereits in [39] untersucht worden und wird auf induzierte Gitterverspannungen im keramischen Material zurückgeführt.

3. Mittelenenergetische Mahlung mit einer Planetenkugelmühle - PKM:

Aufgrund der sehr guten AM-Ergebnisse für 1100 °C kalziniertes Pulver (geringe Ausgangspartikelgröße nach der Mahlung), wurde im Folgenden das mittelkörnige Pulver ausführlich mit einer PKM-Mahlung (600 U/min) untersucht. Das Ziel ist es, erneut eine möglichst hohe Ausrichtung zu erzielen, aber aufgrund des geringeren Energieeintrags die Induzierung von Gitterverspannungen zu minimieren und so die Koerzitivfeldstärke zu erhöhen. In Abbildung 5.6 a) wird die Morphologie der Partikel nach zweistündiger PKM gezeigt. Die Partikel sind leicht an der Oberfläche beschädigt und stark deagglomeriert im Vergleich zu kalziniertem Pulver. Die Partikelgrößenverteilung reicht von 110 bis 1000 nm; dabei weisen größere Partikel erneut sehr feine Substrukturen auf. Daraus lässt sich schließen, dass die PKM ebenfalls eine effektive Mahlwirkung für die 1100 °C kalzinierten Pulver besitzt. Im Vergleich zur AM findet eine inhomogenere Mahlung statt, die in einer breiteren Partikelgrößenverteilung resultiert.

Der geringere Energieeintrag der PKM im Vergleich zur AM zeigt sich ebenfalls in den magnetischen Eigenschaften des Pulvers. In Abbildung 5.6 b) sind die Koerzitivfeldstärke, Sättigungspolarisation und Remanenz im Intervall von 0 h (Ausgangspulver nach der Kalzinierung) bis 2 h abgebildet. Der stärkste Einfluss der PKM auf die magnetischen Eigenschaften kann dabei bis zu

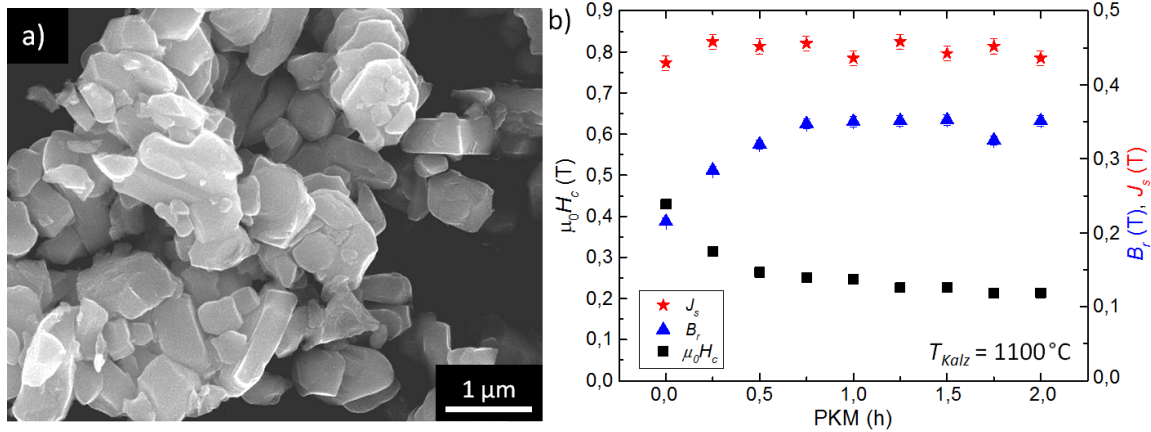


Abb. 5.6: a) REM-Aufnahme und b) magnetische Kennwerte von SrFe₁₂O₁₉-Pulver ($T_{Kalz} = 1100^\circ\text{C}$) nach der mittelergetischen Mahlung in Abhängigkeit von der Mahldauer.

einer Mahldauer von 1 h festgestellt werden. Die Koerzitivfeldstärke nimmt in dieser Zeit stark ab und sinkt von ca. 470 auf 250 mT, nach 2 h beträgt sie 210 mT und liegt somit geringfügig über den Koerzitivfeldstärken nach zweistündiger AM. Wie oben beschrieben, resultiert die Induzierung von Gitterverspannungen in einem stärkeren Rückgang der Koerzitivfeldstärke. Die Sättigungspolarisation zeigt einen annähernd konstanten Wert von 450 mT, im betrachteten Zeitintervall, auf. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die PKM in einer Erhöhung der Remanenz bzw. des Ausrichtungsgrades resultiert. Nach ca. 45 min konnte der Ausrichtungsgrad von 0,48 auf 0,79 verbessert werden. Die Remanenzabweichung nach 105 min ist durch eine suboptimale Probenausrichtung, beispielsweise aufgrund der Existenz vereinzelter Agglomerate, bedingt. Daraus folgt, dass die PKM zu einer verstärkten Zerstörung von Versinterungen und zur Deagglomeration von Partikeln führt. Eine verstärkte Zerkleinerung von Partikeln ist nicht zu beobachten, trotzdem scheinen weiterhin Gitterverspannungen induziert zu werden, die ursächlich für den Rückgang der Koerzitivfeldstärke sind. Die erzeugten Partikel weisen weiterhin eine Größe von mehreren 100 nm auf, womit die Anwendung zur Erzeugung nanoskaliger Hexaferritkomposite nur eingeschränkt möglich ist. Die PKM wird aus diesem Grund im weiteren Verlauf nur noch als fünfminütige Deagglomeration und Vermischung von Ausgangspulvern der Kompositansätze in Kapitel 5.1.5 und 5.2 verwendet.

Zusammenfassend erscheint die hochenergetische Mahlung am effektivsten bezüglich der Zerkleinerung von Partikeln, gleichzeitig wird eine relativ homogene Partikelgrößenverteilung erreicht. Des Weiteren führen die vorgestellten Mahlprozesse zu einer Verschlechterung der Koerzitivfeldstärke, sobald es zur stärkeren Zerkleinerung von Partikeln und Induzierung von Gitterverspannungen [39] kommt. Auf diesen Aspekt wird in der Diskussion der Neukurven in Kapitel 5.1.4 genauer eingegangen. Für die Kompositmagnete wird allerdings eine möglichst hohe Koerzitivfeldstärke der hartmagnetischen Hexaferritphase angestrebt. Aus diesem Grund wird das durch Hochenergiemahlung gewonnene nanoskalige Pulver durch Temperung ausgeheilt. Die erzielten Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt präsentiert und diskutiert.

5.1.3 Ausheilung

Das Ziel der Ausheilung ist es, ein optimiertes nanoskaliges Hexaferritpulver mit möglichst hoher Koerzitivfeldstärke zu erzeugen, das auch für die Herstellung austauschgekoppelter Magnete genutzt werden kann. Die Voraussetzung hierfür ist die Herstellung von Partikelgrößen unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße. Aufgrund des beschriebenen Ansatzes wird zur Herstellung der hochkoerzitiven nanoskaligen Hexaferritpulver ein Ausheilschritt nach der hochenergetischen Mahlung angeschlossen. Hierfür werden Ausheiltemperaturen unterhalb der Kalzinierungstemperatur gewählt, um mögliches Partikelwachstum zu unterbinden. Untersuchungen einer Ausheilung klein gemahlener Pulver fanden bereits statt, allerdings nicht in einer reinen NaCl-Schmelze, unter anderem gezeigt in [15]. Ausgehend von einem NaCl-Schmelzpunkt von ca. 800 °C [98] soll die Schmelzphase eine vollständige Rekristallisation und die Ausheilung bzw. den Abbau induzierter Gitterverspannungen [39] bewirken.

Die Ausheilung von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ bei 1000 °C in einer NaCl-Matrix führt zur in Abbildung 5.7 b) gezeigten Partikelmorphologie. Es ist zu erkennen, dass die Partikelkanten deutlich abgerundet

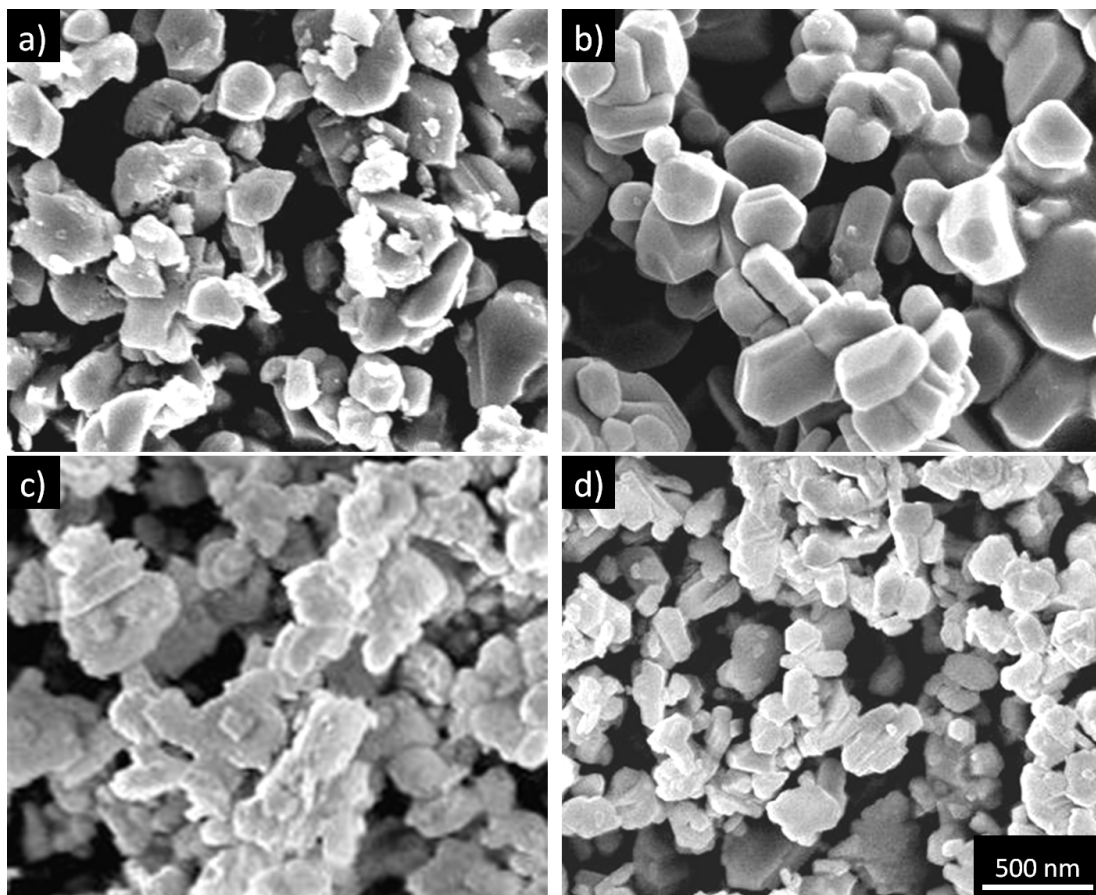


Abb. 5.7: REM-Aufnahmen der a) hochenergetisch gemahlener und b) ausgeheilten $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver sowie der c) hochenergetisch gemahlener und d) ausgeheilten Al-reichen $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ -Pulver.

sind, im Vergleich zu gemahlenem Pulver (Abbildung 5.7 a)). Leichtes Partikelwachstum kann ebenfalls festgestellt werden, allerdings sind die Partikelgrößen deutlich homogener und die Partikelgrößenverteilung mit 130 bis 680 nm deutlich schmäler als für das kalzinierte Pulver (Abbildung 5.1 c)). Die Ergebnisse konnten an Al-substituierten Pulver verifiziert werden; exemplarisch wird in Abbildung 5.7 c) das hochenergetisch gemahlene und in d) das ausgeheilte Pulver $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ gezeigt. Nach der Ausheilung bei 1000 °C zeigen sich erneut abgerundete und homogene Partikel, die deutlich kleiner sind als die Partikel nach der Kalzinierung. Mit einer Partikelgrößenverteilung von 30 bis 480 nm liegt das ausgeheilte Pulver deutlich unterhalb der Partikelgrößenverteilung vom kalzinierten Pulver (80 bis 830 nm). Gegenüber gemahlener Pulver weisen die Partikel eine vergleichbare Größenordnung auf, allerdings ist das gemahlene Pulver stark agglomerniert und durch die beschädigten Oberflächenstrukturen ist eine Unterscheidung zwischen größeren und sehr kleinen Partikeln in Abbildung 5.7 c) mit einem größeren Fehler behaftet. Aus den Beobachtungen ist zu schließen, dass die vorgestellte Ausheilung zu abgerundeten Partikelkanten bei gleichzeitig geringem Partikelwachstum führt, wobei auch Partikel in der Größenordnung von 500 nm existieren können.

Den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 5.8 ist zu entnehmen, dass die zuvor beobachteten Zweitphasen durch die Ausheilung in einer NaCl-Matrix bei niedrigeren Temperaturen, im Vergleich zur Kalzinierung, nicht mehr nachgewiesen werden können. Somit ist von einer vollständigen

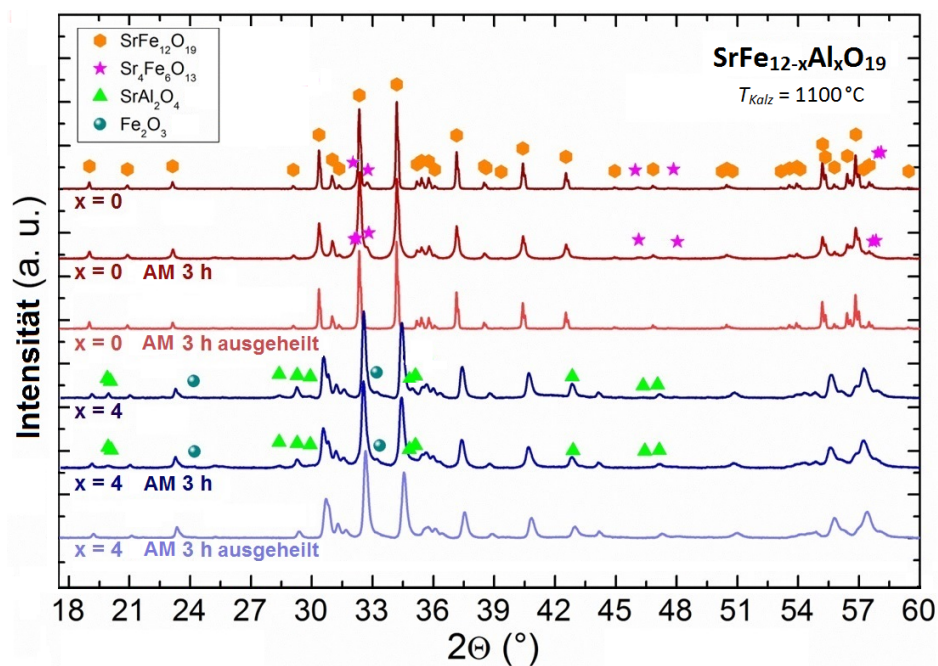


Abb. 5.8: Röntgendiffraktogramme von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - und $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ -Pulver nach 1100 °C Kalzinierung, Hochenergiemahlung und Ausheilung. Die Messungen der Röntgendiffraktogramme erfolgten beim Projektpartner EAH Jena.

Phasenbildung des Hexaferrits auszugehen. Im kommerziellen Prozess zeigte sich, dass eine sehr gute hexaferritische Phasenbildung durch unterstöchiometrische Ansätze ($\text{SrO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 5,5$ -

5,9 [6,53]) erreicht werden kann. Im Gegensatz dazu ermöglicht die hier gezeigte Ausheilung ebenso eine phasenreine Rekristallisation des stöchiometrischen Hexaferritansatzes.

Die magnetischen Kennwerte nach der Ausheilung sind in Abbildung 5.9 präsentiert. Für das 1100 °C kalzinierte Pulver ($\mu_0 H_c = 470$ mT) ergibt sich nach der Mahlung und 1000 °C Ausheilung in einer NaCl-Matrix eine Koerzitivfeldstärke von 540 mT. Bedingt durch die vollständige Rekristallisation der Hexaferritphase in der NaCl-Schmelze, steigt gleichzeitig die Sättigungspolarisation, gezeigt in Abbildung 5.9 b). Mögliche Agglomerate und Versinterungen, die nach der Ausheilung auftreten und die Ausrichtbarkeit verschlechtern, können durch WM deagglomert bzw. aufgebrochen werden. Im Vergleich zur studierten Ausheilung ohne NaCl von Ketov *et al.* kann in den vorliegenden Untersuchungen stärkeres Partikelwachstum beobachtet werden. Allerdings sind die in [15] gezeigten Ausgangspartikel mit 15 - 20 nm deutlich kleiner, und die anschließende Ausheilung ohne NaCl-Schmelzphase resultiert in schlechteren magnetischen Kennwerten.

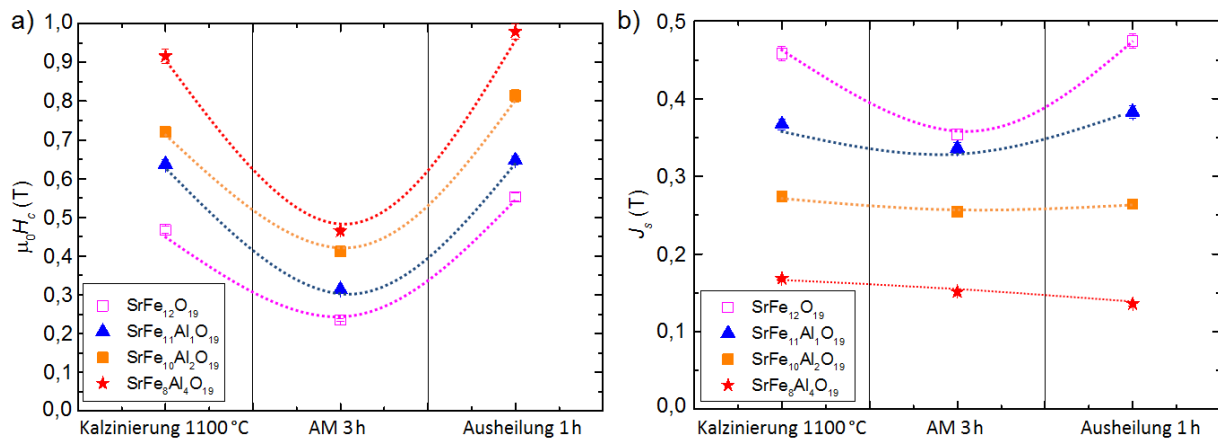


Abb. 5.9: a) Koerzitivfeldstärke und b) Sättigungspolarisation von $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ -Pulver mit variierendem Al-Gehalt nach den einzelnen Prozessschritten Kalzinierung, dreistündige Attritormahlung und Ausheilung.

Somit ermöglicht die vorgestellte Kombination von Aktivierung, hochenergetischer Mahlung und Ausheilung in einer NaCl-Matrix die Synthese nanoskaliger Ferritpartikel, die eine erhöhte Koerzitivfeldstärke und Sättigungspolarisation aufweisen. Verstärkt zeigt sich die Erhöhung der Koerzitivfeldstärke durch Ausheilung anhand Al-substituierter Pulver. Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Koerzitivfeldstärke, dargestellt in Abbildung 5.9 a). Im Vergleich zu unsubstituiertem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sinkt allerdings die Sättigungspolarisation durch den Ausheilprozess. Aufgrund der NaCl-Schmelzphase werden Diffusionsprozesse während der Temperaturbehandlung unterhalb der zuvor verwendeten Kalzinierungstemperatur ermöglicht, wodurch die vollständige Rekristallisation bzw. Phasenbildung Al-substituierter Hexaferrite bei geringeren Temperaturen begründet werden kann. Dies hat eine verstärkte Substitution von Fe^{3+} durch Al^{3+} zur Folge und somit einen Rückgang der Sättigungspolarisation, bei gleichzeitigem Anstieg der Koerzitivfeldstärke [42, 51, 52].

Zur Bestätigung der getroffenen Aussagen können erneut die XRD-Messungen in Abbildung 5.8 der ausgeheilten Pulver angeführt werden. Nach dem Ausheilprozess kann die zuvor detektierte Al-reiche SrAl_2O_4 -Fremdphase nicht mehr nachgewiesen werden. Durch die optimierte Phasenbildung hat sich die vorher angestrebte stöchiometrische Hexaferritphase stärker ausgebildet. Ebenfalls zeigen die durch Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterparameter a und c eine deutliche Abnahme für die Al-substituierten Pulver auf, siehe Anhang Abbildung 7.7. Aus vorherigen Forschungsarbeiten, unter anderem [16,96,104], ist bekannt, dass die verstärkte Al-Substitution zu einer Reduktion der Gitterparameter führt, was die obige Aussage direkt stützt.

In Abbildung 5.10 ist die Al-Verteilung bestimmt durch EDX-Mapping für verschiedene Pulver gezeigt. Anhand dieser sind ebenfalls die vollständige Phasenbildung und verstärkte Al-Substitution

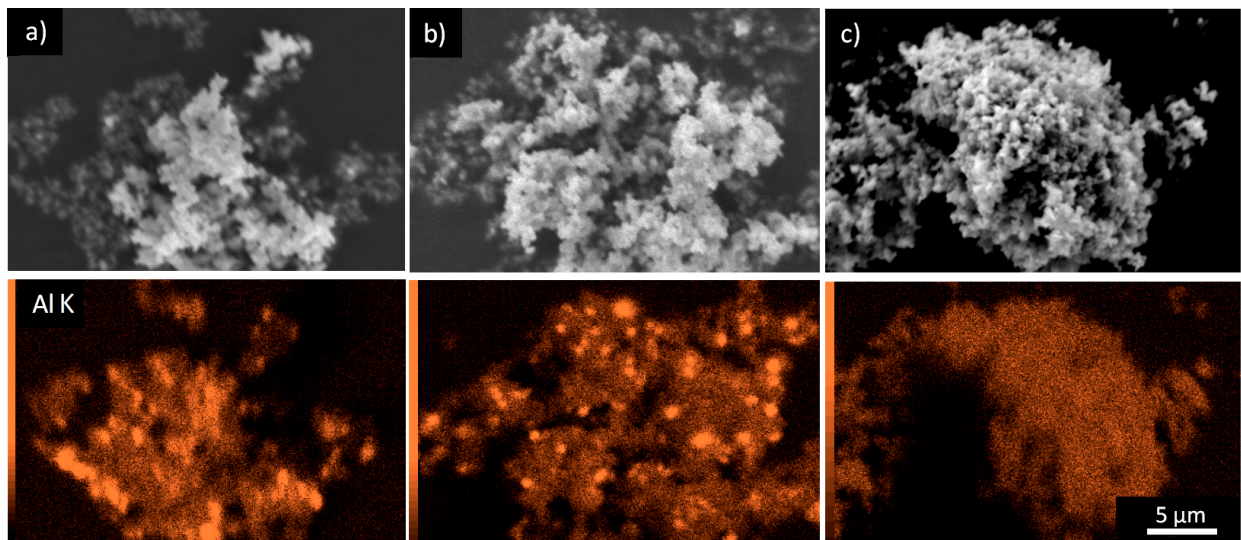


Abb. 5.10: REM- und zugehörigen EDX-Aufnahmen zur Bestimmung der Al-Verteilung a) nach dem Kalzinieren, b) nach Ausheilung ohne NaCl und c) nach Ausheilung mit NaCl von Al_1SrM .

nachvollziehbar. So können nach der Kalzinierung und Ausheilung **ohne NaCl** deutliche Al-Anreicherungen nachgewiesen werden. Hingegen ergibt sich für die Ausheilung unter Verwendung von NaCl - aufgrund der verbesserten Diffusionsprozesse während der NaCl-Schmelzphase - eine homogene Al-Verteilung, dargestellt in Abbildung 5.10 c).

Zusammenfassend resultiert die Ausheilung in NaCl in einer vollständigen Phasenbildung bei geringeren Temperaturen, im Vergleich zur Kalzinierung, wodurch die Sättigungspolarisation steigt. Aufgrund der niedrigeren Temperatur wird zusätzlich Partikelwachstum vermieden, was sich in einem Anstieg der Koerzitivfeldstärke äußert. Des Weiteren werden Diffusionsprozesse von Al verbessert, wodurch eine homogenere Phasenbildung Al-reicher Hexaferrite stattfindet und die Koerzitivfeldstärke ansteigt.

5.1.4 Diskussion der Neukurven

Die beobachtete Erhöhung der Koerzitivfeldstärke durch Ausheilung ist für die Al-substituierten Pulver einerseits auf die verbesserte Phasenbildung und die Substitution von Fe^{3+} durch Al^{3+} zurückzuführen, andererseits auf die Synthese von Hexaferritpartikeln unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße. Verifiziert werden kann dies an der Neukurve thermisch entmagnetisierten Hexaferritpulvers. Die Neukurve gibt Aufschluss über die Beweglichkeit von Domänenwänden und dem damit verbundenen Koerzitivfeldmechanismus. Die folgende Untersuchung, der mithilfe SQUID-Magnetometrie gemessenen Neukurve, erfolgte an nicht orientierten Ausgangspulvern. Zunächst wurde als Referenz ein hochtemperaturkalziniertes $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver ($T_{\text{Kalz}} = 1300\text{ °C}$) hergestellt. Die Pulver weisen Partikel im Mikrometerbereich auf und sind somit deutlich größer als die kritische Eindomänenteilchengröße von Sr-Hexaferrit. Erwartet werden somit eine schnelle Ausbreitung von Multidomänenbereichen und eine leichte Beweglichkeit der Domänenwände innerhalb der Partikel. Die beobachtete hohe Permeabilität des hochtemperaturkalzinierten Pulvers betätigt diese Annahme und lässt auf einen nukleationsdominierten Koerzitivfeldmechanismus der Partikel schließen, dargestellt in Abbildung 5.11 schwarze Neukurve.

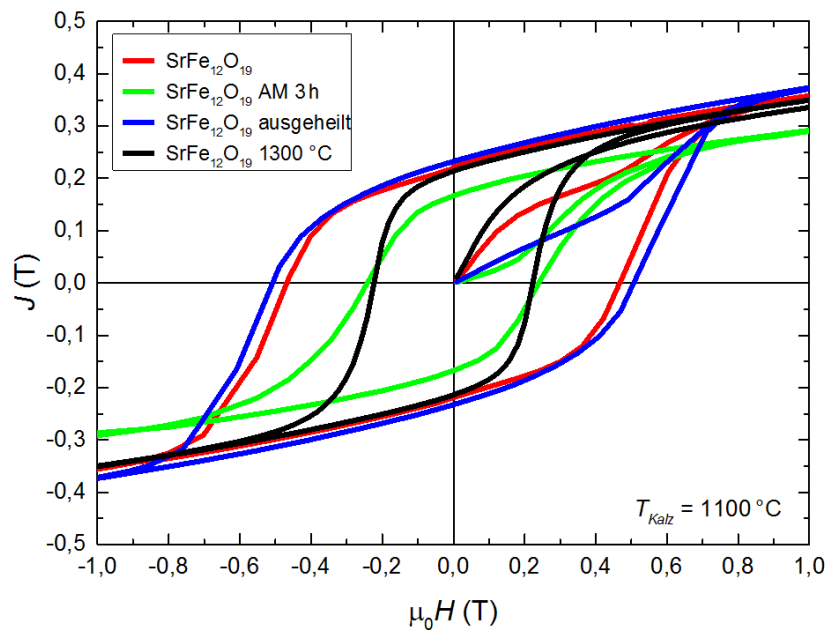


Abb. 5.11: J - $\mu_0 H$ Hystereseschleife und Neukurve des hochtemperaturkalzinierten Referenzpulvers ($T_{\text{Kalz}} = 1300\text{ °C}$) sowie von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($T_{\text{Kalz}} = 1100\text{ °C}$) nach den Prozessschritten Kalzinierung, dreistündiger Attritormahlung und Ausheilung.

Die niedertemperaturkalzinierten (1100 °C) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver weisen hingegen überwiegend Partikelgrößen kleiner der kritischen Eindomänenteilchengröße auf, dargestellt in Abbildung 5.1 c). Es ist zu erkennen, dass die Neukurve bis zu einem äußeren Feld von 190 mT stark ansteigt, vergleichbar mit dem Anstieg des hochtemperaturkalzinierten Pulvers. Anschließend ist bis ca. 500 mT ein flacherer Verlauf der Neukurve (Abbildung 5.11 rote Neukurve) zu beobachten. Aufgrund des

hohen Anteils sehr kleiner Partikel unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße werden höhere Magnetfelder zur spontanen Aufmagnetisierung der Eindomänenbereiche benötigt. Sobald das entsprechende Magnetfeld erreicht ist, werden kleinere Partikel aufmagnetisiert, wodurch die Polarisierung erneut ansteigt. Ebenso führt das Pinning von Domänenwänden, beispielsweise an Inhomogenitäten, Ausscheidungen oder Defekten, zu einem flacheren Anstieg der Neukurve. Für den pinning-dominierten Koerzitivfeldstärkenmechanismus werden typischerweise flachere Anstiege erwartet.

Die Neukurve des gemahlene Pulvers zeigt einen deutlich flacheren Verlauf auf, siehe Abbildung 5.11 blaue Neukurve. Der hochenergetische Mahlprozess erzeugt sowohl starke Gitterverspannungen und Defekte, die zu verstärktem Pinning der Domänenwände führen können, als auch überwiegend Partikel im Eindomänenteilchenbereich. Aufgrund der geringeren Sättigungspolarisation, im Vergleich zu kalziniertem Pulver, können die Neukurven nicht direkt miteinander verglichen werden. Es ist des Weiteren zu beobachten, dass die Zerkleinerung der Partikel und die daraus resultierenden Gitterverspannungen und Defekte zwar zu einem sehr geringen Anstieg der Neukurve führen, allerdings gleichzeitig einen starken Rückgang der Koerzitivfeldstärke verursachen (siehe oben). Die Gitterverspannung und Defekte induzieren Nukleationszentren, die während der Entmagnetisierung in einer frühzeitigen Ummagnetisierung und somit geringeren Koerzitivfeldstärke resultieren.

Infolge des Ausheilprozesses werden induzierte Gitterverspannungen und Defekte abgebaut [39]. Zusätzlich wird durch die geringe Ausheiltemperatur von 1000 °C nur geringes Partikelwachstum beobachtet. Diese Effekte haben direkte Auswirkungen auf den Neukurvenverlauf (grüne Neukurve) in Abbildung 5.11. Es zeigt sich ein deutlich flacherer Anstieg im Vergleich zu kalziniertem Ausgangspulver. Aufgrund der sehr feinen Partikel unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße (gezeigt in Abbildung 5.7 b)) und des sehr flachen Anstiegs der Neukurve wird deshalb von einem überwiegenden Anteil von Eindomänenpartikeln ausgegangen, in denen keine Domänenwände beobachtet werden. Die Erhöhung der Koerzitivfeldstärke ist somit auf die erhöhte Anzahl von Eindomänenteilchen zurückzuführen. In der Literatur [6] wird zwar der nukleationsgetriebene Koerzitivfeldmechanismus für Hexaferrite beschrieben, allerdings finden vereinzelt Diskussionen möglicher Pinningeffekte ebenfalls statt [18, 19]. In Kapitel 5.3 wird mit magnetkraftmikroskopischen Messungen die Domänenkonfiguration in gesinterten Hexaferritmagneten analysiert, und diese werden mit den unterschiedlichen Korngrößen korreliert. Das Ziel ist es, neben eventuellen Pinningeffekten, die Nukleation von Domänenwänden und die kohärente Spinumagnetisierung zu verifizieren.

Für die Al-substituierten Pulver konnte der prinzipielle Neukurvenverlauf bestätigt werden, gezeigt in Abbildung 5.12. So zeigen die kalzinierten Pulver ebenfalls den zuvor beobachteten steilen

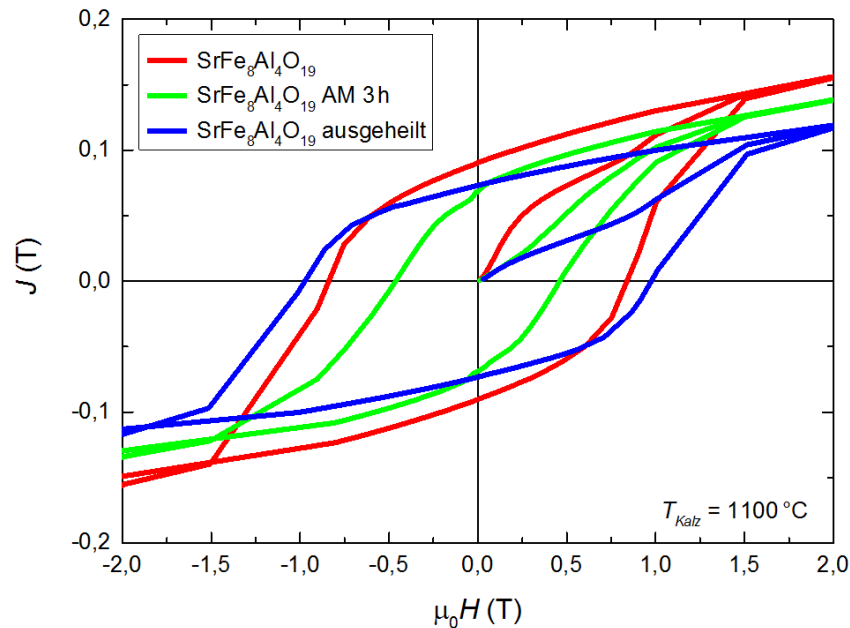


Abb. 5.12: J - $\mu_0 H$ -Hystereseschleife und Neukurve von $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ($T_{\text{Kalz}} = 1100\text{ °C}$) nach den Prozessschritten Kalzinierung, dreistündiger Attritormahlung und Ausheilung.

Anstieg der roten Neukurve am Anfang auf, woraus wiederum auf die Existenz leicht beweglicher Multidomänen geschlossen werden kann.

Für die grüne Neukurve des ausgeheilten Pulvers ist ein deutlich flacherer Verlauf, im Vergleich zu kalziniertem Pulver, zu beobachten. Dabei sind zwei Prozesse entscheidend. Einerseits führt die vollständige Rekristallisation bei geringeren Temperaturen in der NaCl-Schmelze zu kleineren Partikeln. Andererseits konnte eine verbesserte Substitution von Fe^{3+} durch Al^{3+} verifiziert werden, worin eine höhere Koerzitivfeldstärke und ein Anstieg der kritischen Eindomänenteilchengröße resultiert [51, 96]. Der kritische Eindomänenteilchendurchmesser kann nach Gleichung 2.7 abgeschätzt werden und beträgt für $x = 4$ ca. $4,2\text{ }\mu\text{m}$. Die feinkristallinen rekristallisierten Pulver weisen instantan einen erhöhten Anteil von Eindomänenteilchen auf, d.h. weniger Teilchen im Multidomänenzustand. Beide Effekte resultieren in einer flacheren Neukurve und erhöhten Koerzitivfeldstärke. Zu beachten ist, dass die Sättigungspolarisation aufgrund der verbesserten Al-Substitution abnimmt [96], was einen direkten Vergleich erschwert.

5.1.5 Ferritbasierte Kompositpulver

Als Ausgangsmaterial der folgenden Pulverkomposite wird ausgeheiltes $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ mit einer Koerzitivfeldstärke von ca. 820 mT und einer Sättigungspolarisation von ca. 270 mT verwendet. Die Zugabe und Homogenisierung der weichmagnetischen Phase erfolgen durch die PKM-Mahlung. Die Mahldauer wird mit 5 min möglichst kurz gehalten, um eine hohe Koerzitivfeldstärke der He-

xaferritphase zu gewährleisten. Als weichmagnetische Phase wurden FeCoB ($\leq 60 \mu\text{m}$, TU Darmstadt) und FeSi ($\leq 53 \mu\text{m}$, Carpenter) verwendet. Für diese Komposite zeigen sich weder eine erhöhte Remanenz noch eine Phasenstabilität der Komposite bei der späteren Formgebung. Eine Austauschkopplung kann, aufgrund der zu großen Partikel, nach fünfminütiger PKM nicht erreicht werden. Die Ergebnisse sind deshalb im Anhang zusammengefasst.

Ausführlicher wird die Zugabe von AlNiCo ($\mu_0 H_c = 85 \text{ mT}$, $J_s = 1,14 \text{ T}$) sowie zwei Hexaferrit-Hexaferrit-Pulverkomposite betrachtet. Bei Letzteren besteht das Ziel darin, das industriell optimierte Pulver M884 (wird verwendet zur Herstellung des Magneten M884 [105] und wird im Folgenden als Referenzpulver M884 bezeichnet) mit hoher Remanenz der Tridelta Hartferrite GmbH bzw. das in der vorliegenden Arbeit erforschte hochenergetisch gemahlene $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver durch Zugabe von ausgeheiltem $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ bezüglich der Koerzitivfeldstärke zu verbessern. Die nanoskaligen hochkoerzitiven $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Partikel sollen dabei das Nukleationsfeld des gesinterten Magnetkomposits erhöhen und somit in einem Anstieg der Koerzitivfeldstärke resultieren. Zusätzlich wird von einer guten Prozessierbarkeit aufgrund des analogen Herstellungsprozesses der Hexaferrite ausgegangen.

$\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -AlNiCo-Pulver:

In Abbildung 5.13 a) werden die Hystereseschleifen der hartmagnetischen Ausgangsphase $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ und des **$\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -AlNiCo-Kompositpulvers** gezeigt. Es ergeben sich in Abhängigkeit vom AlNiCo-Gehalt deutliche Einschnürungen, die charakteristisch für ein magnetisch ungekoppeltes System sind. Beim Vergleich der magnetischen Kennwerte muss beachtet werden, dass durch die fünfminütige Planetenkugelmahlung bereits eine Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften einsetzt. So resultiert für das reine AlNiCo die Koerzitivfeldstärke in einem Rückgang auf 80 mT, die Remanenz sinkt von 420 auf 220 mT und die Sättigungspolarisation beträgt nach der Mahlung 540 mT. Da die Hystereseschleife der Pulver im offenen Magnetkreis nicht

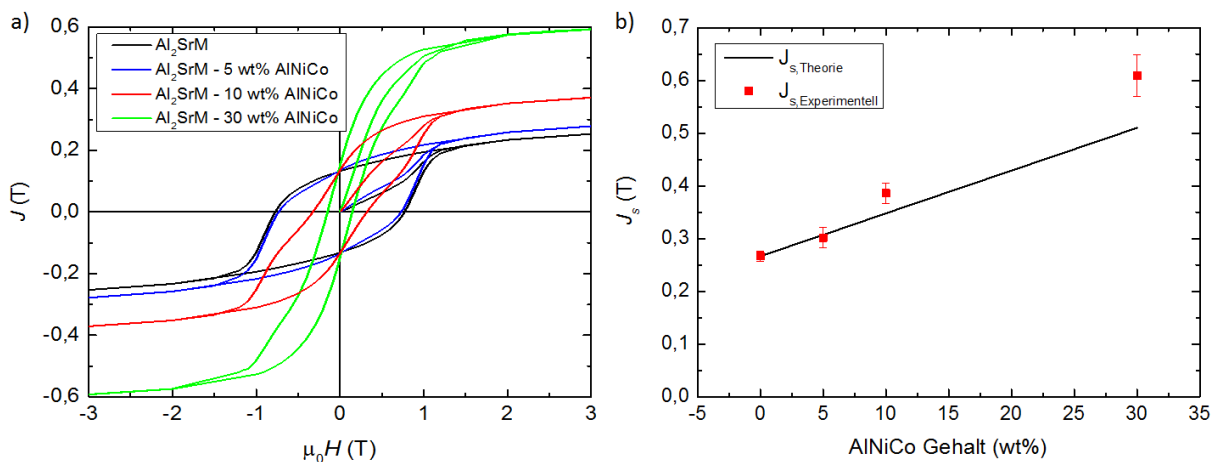


Abb. 5.13: a) J - $\mu_0 H$ -Hystereseschleifen von Al_2SrM und der Kompositansätze mit variierendem AlNiCo-Gehalt. b) Theoretischer Verlauf der Sättigungspolarisation und experimentelle Sättigungspolarisationen der Kompositansätze nach fünf Minuten PKM.

zurückgeschert wurden, ergibt sich die vergleichsmäßig geringe Remanenz für AlNiCo. Für den reinen, Al-substituierten Hexaferrit zeigen sich keine signifikanten Verschlechterungen der magnetischen Kennwerte. Der in Abbildung 5.13 b) dargestellte Vergleich der Sättigungspolarisationen nach fünfminütiger PKM mit den zu erwartenden Werten basiert dabei auf den magnetischen Kennwerten der gezeigten Hystereseschleifen und auf einer theoretischen Berechnung eines ungekoppelten System aus den Sättigungspolarisationen nach fünfminütiger PKM der reinen Ausgangsmaterialien. Stärkere Abweichungen von experimentellen und theoretischen Daten treten erst für erhöhte AlNiCo-Zugaben > 10 wt% auf. Dabei ist zu beachten, dass bereits geringfügige inhomogene Vermischungen in einer stark erhöhten oder verringerten Sättigungspolarisation resultieren. In Abbildung 5.14 werden zwei REM-Aufnahmen gezeigt, wobei für die untere die zugehörigen EDX-Mappings im rechten Bildbereich gezeigt werden. Es verdeutlicht sich, dass die fünfminütige

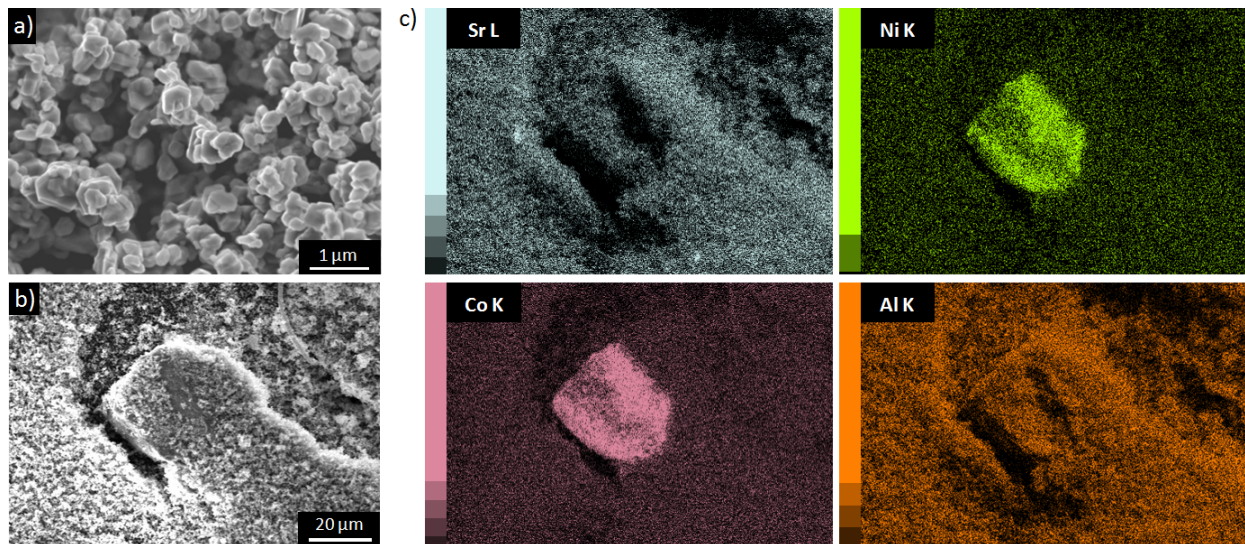


Abb. 5.14: a) Hochoauflösende REM-Aufnahme des Al_2SrM -10 wt% AlNiCo-Pulverkomposits. b) REM-Aufnahme ebenfalls des Al_2SrM -10 wt% AlNiCo-Pulverkomposits mit c) zugehöriger EDX-Analyse der Elementverteilung von Sr, Ni, Co und Al.

PKM zwar zu einer global homogenen Durchmischung der zwei Phasen führt, aber lokal weiterhin große AlNiCo-Partikel nachgewiesen werden können.

Ferrit-Ferrit-Komposite:

In Abbildung 5.15 werden die J - $\mu_0 H$ -Hystereseschleifen der zwei Ferrit-Ferrit-Ansätze gezeigt. Die Sättigungspolarisation stimmt dabei sehr gut mit dem theoretisch zu erwartenden Wert überein, berechnet aus den jeweiligen prozentualen Anteilen der Sättigungspolarisationen der verwendeten Ausgangspulver. Die Koerzitivfeldstärke der Kompositansätze (rote Hystereseschleife) entsprechen in etwa der Koerzitivfeldstärke des hochenergetisch gemahlenen Pulvers $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Abbildung 5.15 a) blaue Hystereseschleife) und des industriell gemahlenen Pulvers M884 (Abbildung 5.15 b) blaue Hystereseschleife). Des Weiteren zeigen die Hystereseschleifen der Komposite einen zwei-stufigen Verlauf auf, allerdings ist der Einfluss der hochkoerzitiven Al-reichen Hexaferritphase

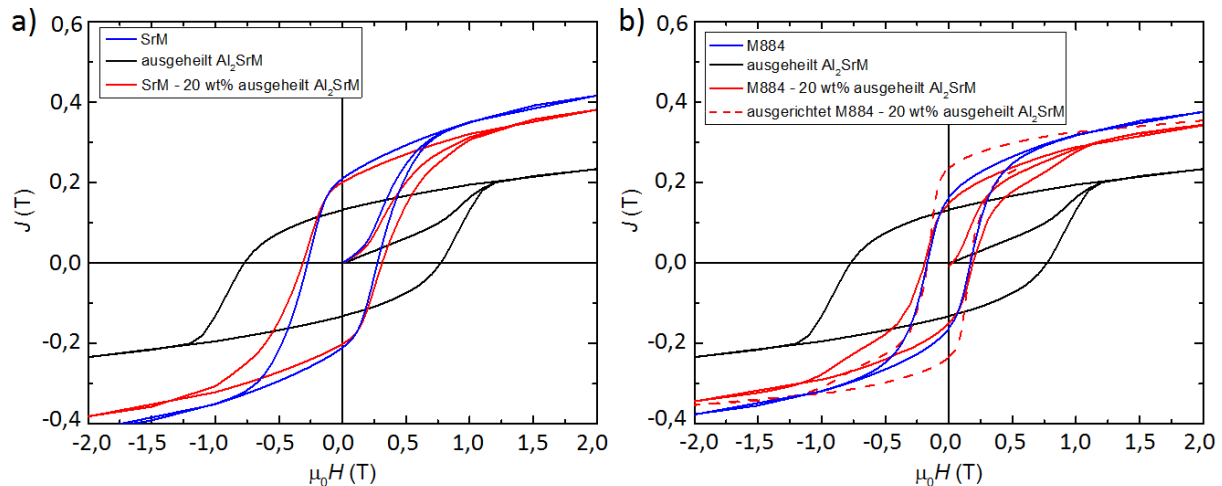


Abb. 5.15: J - $\mu_0 H$ -Hystereseschleife der Ausgangsmaterialien und Pulverkomposite a) SrM-20 wt% ausgeheilt Al_2SrM und b) M884-20 wt% ausgeheilt Al_2SrM .

$\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ aufgrund des geringen Gewichts- bzw. Volumenanteils erst im dritten Quadranten ab 600 mT zu sehen.

Abschließend werden in Abbildung 5.16 die REM- und EDX-Aufnahmen des $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -20 wt% ausgeheilt $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Komposits gezeigt. In der hochauflösenden REM-Aufnahme kann sehr

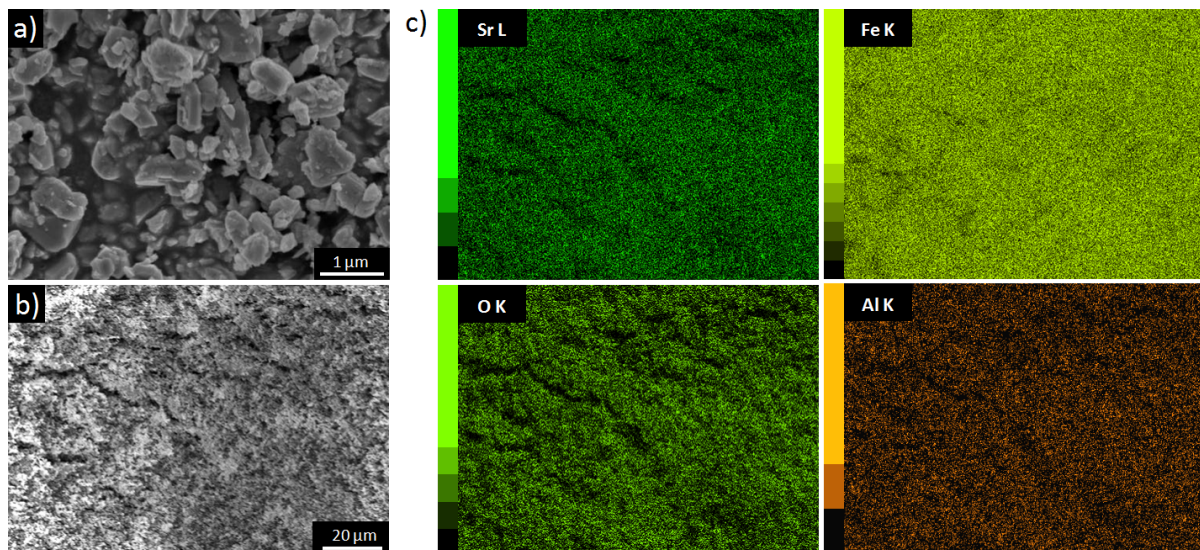


Abb. 5.16: a) Hochauflösende REM-Aufnahme des SrM-20 wt% ausgeheilt Al_2SrM -Pulverkomposits. b) REM-Aufnahme ebenfalls des SrM-20 wt% ausgeheilt Al_2SrM -Pulverkomposits mit c) zugehöriger EDX-Analyse der Elementverteilung von Sr, Fe, O und Al.

gut die defekte Partikeloberfläche des hochenergetisch gemahlene SrM Pulvers verifiziert werden. Die Partikelgrößen sind überwiegend $< 1 \mu\text{m}$ und somit unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße. Größere Partikel bestehen verstärkt aus Agglomeraten feinerer Körner. Die EDX-Untersuchung zeigt keine lokalen Al-Anreicherungen, woraus auf eine sehr gute, homogene, Durchmischung der zwei Phasen durch die PKM-Mahlung geschlossen werden kann.

Zusammenfassung: Untersuchung und Optimierung von Hexaferritpulver

Die eingeführte hochenergetische Aktivierung ermöglicht es, Hexaferrite bei geringen Temperaturen von 1100 °C, im Vergleich zur klassischen Feststoffreaktion, zu kalzinieren. Dabei wird für reines $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ein Phasenanteil $> 95\%$ gebildet, die Partikelgrößenverteilung beträgt 100 bis 1100 nm. Bereits einsetzendes Partikelwachstum bzw. Kristallitwachstum reduziert die Koerzitivfeldstärke merklich. In Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Hexaferrite zeigt sich eine Verschiebung des Partikelwachstums zu erhöhten Temperaturen. Gleichzeitig wird, wie in der Literatur [42,51,52] beschrieben, ein Anstieg der Koerzitivfeldstärke und eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung beobachtet.

Die nieder- (WM) und mittlereenergetische (PKM) Mahlung zeigen in Abhängigkeit von der Ausgangspartikelgröße einen verstärkten Einfluss auf die Mikrostruktur und auf die magnetischen Eigenschaften der Pulver. Während die WM feine Partikel vorzugsweise nur deagglomert und erst bei grobkörnigen Pulvern verstärkt Gitterverspannungen induziert, setzt bei der PKM bereits nach kurzen Mahldauern (> 5 min) eine Zerkleinerung und Abnahme der magnetischen Kennwerte ein. Eine homogene Mahlung, die in einer Partikelgrößenverteilung von 50 bis 430 nm (durchschnittliche Partikelgröße: 260 nm) resultiert, kann durch sechsstündige hochenergetische (AM) Mahlung erreicht werden. Auch hier verschlechtern sich die magnetischen Kennwerte in kürzester Zeit signifikant.

Die neu erforschte Ausheilung in einer NaCl-Schmelze resultiert in erhöhten magnetischen Kennwerten für reines SrM mit nur geringem Partikelwachstum, im Vergleich zu den kalzinierten Pulvern. Die synthetisierten Pulver sind mit 130 bis 680 nm unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße. Für Al-substituierte Pulver konnte nachgewiesen werden, dass die Ausheilung in einer NaCl-Matrix eine verbesserte Hexaferritphasenbildung, im Vergleich zur Kalzinierung, ermöglicht. Durch die verstärkte Substitution von Fe^{3+} durch Al^{3+} sinkt allerdings die Sättigungsmagnetisierung verstärkt, bei gleichzeitigem Anstieg der Koerzitivfeldstärke. Die Betrachtung der Neukurven zeigt, dass durch den Mahlprozess und die anschließende Ausheilung vor allem Partikel im Eindomänenteilchenbereich synthetisiert werden und diese zu einer erhöhten Koerzitivfeldstärke beitragen. Ein stärkerer Einfluss von Pinningmechanismen scheint aufgrund des weiterhin stetigen Anstiegs der Neukurve für geringe äußere Magnetfelder nicht zu existieren. Eine Implementierung der Ansätze in die industrielle Produktion sowie dazugehörige erste Ergebnisse und Abschätzungen werden in Kapitel 6 präsentiert. Weitere Ergebnisse der erforschten Pulversynthese sind in [103] publiziert.

Für die gezeigten Ferrit-Ferrit-Komposite konnte eine homogene Durchmischung durch PKM-Mahlung erreicht werden. Die Komposite zeigen dabei eine erhöhte Koerzitivfeldstärke, im Ver-

gleich zur verwendeten hochremanenten Hexaferritphase, auf. Die Zugabe einer semi-harten AlNiCo-Phase resultiert in Abhängigkeit vom AlNiCo-Gehalt in einer Einschnürung der Hystereseschleife. Lokal können größere AlNiCo-Partikel im Bereich von einigen μm nachgewiesen werden. Eine Exchange-Spring-Kopplung konnte, aufgrund des grobkristallinen AlNiCo-Pulvers im Größenbereich einiger Mikrometer, nicht beobachtet werden.

5.2 Erforschung von Ferritkompositmagneten

5.2.1 Freisinterung

In Kapitel 2.2.2 ist bereits die primäre Bedeutung der Mikrostruktur gesinterter Magnete zur Erreichung hochremanenter und hochkoerzitiver Hexaferritmagnete beschrieben. Optimale Eigenschaften zeigen Magnete mit Körnern hoher Ausrichtung, die gleichzeitig den kritischen Eindomänenteilchenradius nicht überschreiten. Zusätzlich muss eine hohe Dichte erzielt werden. Dabei ist der Anteil von Zweitphasen und Ausscheidung möglichst gering zu halten. Die kommerzielle Prozesstechnik (Kompaktierung und Freisinterung) einschließlich der Sinterparameter wird im Folgenden auf die hochenergetisch gemahlene und ausgeheilten Pulver angewendet, und die Einflüsse von Additiven (CaSiO_3) und Al-Substitutionen sowie deren Auswirkungen werden dargestellt und diskutiert.

Untersuchung zur Sintertemperatur:

Die ausgeheilten Pulver, ausführlich beschrieben in Kapitel 5.1.3, weisen aufgrund der durchgeführten Temperung eine leicht erhöhte durchschnittliche Partikelgröße, im Vergleich zu gemahlenem Pulver, auf. Gleichzeitig ist für die ausgeheilten Pulver eine homogenere (schmalere) Partikelgrößenverteilung zu beobachten. Die Partikel sind weiterhin unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße. Die Effekte der Temperung haben direkte Einflüsse auf das Sinterverhalten der Partikel. Verifiziert werden kann dies mithilfe dilatometrischer Messungen der differenzierten relativen Schwindung (Schwindungsrate), dargestellt in Abbildung 5.17 a). Als Referenz ist die

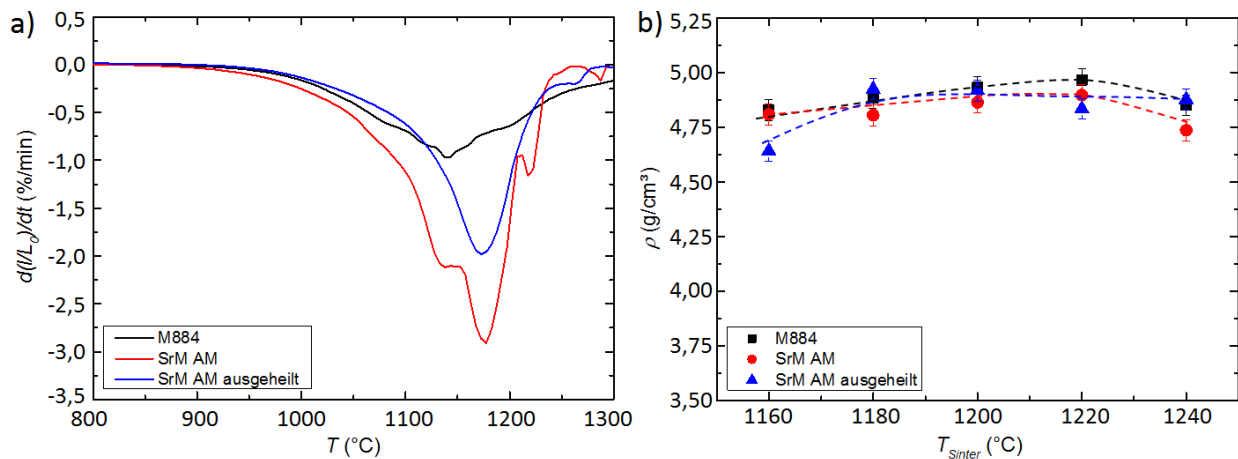


Abb. 5.17: a) Differenzierte relative Schwindung $d(l/L_0)/dt$ und b) geometrische Dichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für unterschiedliche Ausgangspulver.

Schwindungsrate des kommerziellen Hexaferritpulvers M884 (schwarze Kurve) dargestellt. Auf das Referenzpulver M884 wird im späteren Verlauf der Diskussion genauer eingegangen, nachdem der Einfluss von Sinteradditiven und Al-Substitutionen betrachtet wurde.

Für die hochenergetisch gemahlene Pulver zeigt sich zunächst ein sehr breiter Temperaturbereich,

in dem die Schwindung des Magneten stattfindet, dargestellt in Abbildung 5.17, rote Kurve. Bedingt durch die breite Partikelgrößenverteilung, setzen bereits erste Schwindungseffekte unterhalb von 900 °C ein. Beim Sintern erfolgt das Kornwachstum über einen Materiestrom von kleinen Körnern zu größeren. Die Triebkraft ist dabei die Minimierung der Oberflächenenergie bzw. der freien Enthalpie des Systems [106]. Dadurch kann ein Auflösen kleinerer Körner mit hoher Oberflächenenergie zugunsten größerer Körner beobachtet werden. Eine sehr breite Partikelgrößenverteilung des Ausgangspulvers führt dabei zu frühzeitigerer Schwindung.

Im Vergleich dazu zeigt das ausgeheilte Pulver, aufgrund der homogenen Partikelgrößenverteilung und der größeren Ausgangspartikel, ein späteres Einsetzen der Schwindung und eine verringerte maximale Schwindungsrate, dargestellt in Abbildung 5.17, blaue Kurve. Des Weiteren wird die maximale Schwindungsrate bei geringeren Temperaturen erreicht, im Vergleich zu gemahlenem Pulver. Die maximale Schwindungsrate ist abhängig von unterschiedlichen Parametern, beispielsweise der Partikelgröße und der Grünlingsdichte (zwischen 40 % und 50 % der theoretischen Dichte), weshalb nur eine Aussage zum qualitativen Verlauf getroffen werden kann. Der stufenlose Verlauf der ausgeheilten Pulver wird den homogenen Partikelgrößen sowie der hohen Phasenreinheit nach der Ausheilung zugeordnet und ist im weiteren Verlauf für alle ausgeheilten Pulver zu beobachten. Für beide Pulver ist die Schwindung bei ca. 1250 °C abgeschlossen.

Die beschriebenen Effekte und Unterschiede in der Schwindung bzw. Schwindungsrate können direkt mit der geometrischen Dichte und dem Gefüge nach der Sinterung bei unterschiedlichen Temperaturen korreliert werden. So zeigt sich in Abbildung 5.17 b) eine hohe geometrische Dichte von $> 4,75 \text{ g/cm}^3$ (entspricht einer relativen Dichte von $> 93 \%$) für Sinterungen ab 1160 °C. Nur bei Verwendung des ausgeheilten Pulvers weist der Magnet nach 1160 °C-Sinterung erwartungsgemäß eine verringerte geometrische Dichte von $4,64 \text{ g/cm}^3$ auf, bedingt durch die verringerte Sinteraktivität im unteren Temperaturbereich (blaue Dreiecke).

Nach der 1240 °C-Sinterung konnte für das hochenergetisch gemahlene Pulver ein Schmelzen des Sinterkörpers beobachtet werden. Für geschmolzene Proben zeigt sich verstärkt eine Abnahme der geometrischen Dichte, ursächlich können dabei Ausscheidungen während der Rekristallisation sein, die allerdings nicht genauer quantifiziert worden sind. Somit ergibt sich, bezüglich der geometrischen Dichte, ein ideales Sintertemperaturintervall zwischen 1180 und 1220 °C.

Die Gefügeuntersuchungen von Probenquerschliffen, dargestellt in Abbildung 5.18, zeigen deutlich, dass besonders im maximalen Schwindungsratenbereich zwischen 1180 und 1220 °C verstärktes Kornwachstum einsetzt. Der Magnet aus dem kommerziellen Pulver weist dabei ein sehr homogenes Korngefüge, aufgrund der Zugabe von Sinteradditiven (siehe unten), auf. Die Körner zeigen eine erhöhte Ausrichtung auf, dabei ist die Basalebene der Körner senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung (entspricht dem zuvor angelegten Magnetfeld beim Pressen). Nach 1180 °C-Sinterung existiert eine Korngrößenverteilung von ca. 0,5 bis 5 μm . Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1220 °C führt zwar zu Kornwachstum, allerdings erfolgt dieses sehr homogen. Weiterhin liegt eine

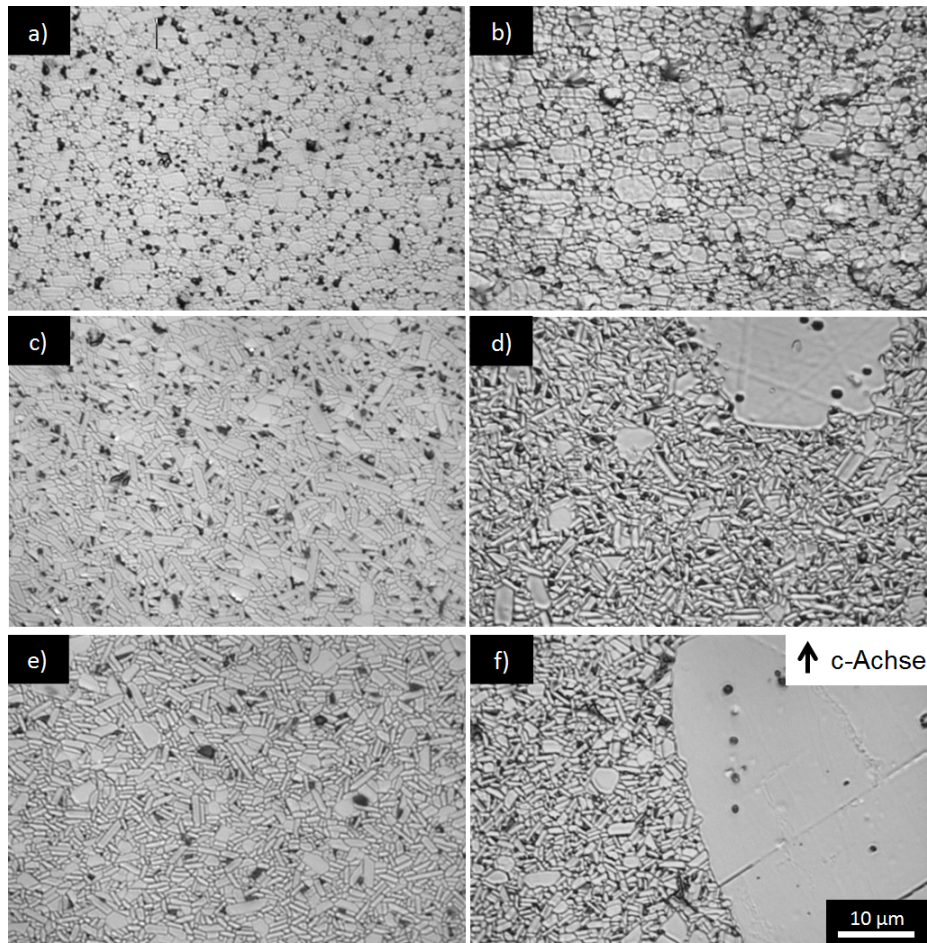


Abb. 5.18: Lichtmikroskopische Abbildungen von Querschliffen der Proben a) M884, b) SrM AM und c) SrM AM ausgeheilt (jeweils $T_{\text{Sinter}} = 1180 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und d) M884, e) SrM AM und f) SrM AM ausgeheilt (jeweils $T_{\text{Sinter}} = 1220 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Während der Feuchtkompaktierung wird für alle Proben ein Magnetfeld parallel zur hier gezeigten c-Achse angelegt.

eher kubische Kornform vor (begründet durch die Zugabe von Ca, siehe unten). Im Gegensatz dazu zeigen die Mikrostrukturen der Magneten aus hochenergetisch gemahlenen Pulver (Abbildung 5.18 c)) und ausgeheilten Pulver (Abbildung 5.18 e)) deutlich verstärktes Kornwachstum entlang der Basalebene auf. Die sehr flachen Körner sind dabei verstärkt fehlorientiert. Die Korngrößenverteilung liegt im Bereich von 1 bis 7 μm . Durch Erhöhung der Sintertemperatur auf 1220 $^{\circ}\text{C}$ kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Korngrößen. Zwar ist weiterhin eine stark isotrop ausgerichtete feinkristalline Matrix zu beobachten, allerdings mit vereinzelten Körnern, die deutlich oberhalb von 10 μm liegen, siehe Abbildung 5.18 d) und f) . Für den Magneten aus zuvor ausgeheiltem Pulver können zwar nur vereinzelt größere Körner beobachtet werden; allerdings liegen diese im Bereich von 100 μm , exemplarisch gezeigt in Abbildung 5.18 f). Das heterogene Kornwachstum der gemahlenen und der ausgeheilten Pulver ist typisch für reinen Hexaferrit und erst durch Sinteradditive zu steuern. Vergleichbare regellose Mikrostrukturen konnten in [107] beobachtet werden, sobald das Sintern bei erhöhten Temperaturen (beispielsweise bei 1300 $^{\circ}\text{C}$) erfolgte.

Die beobachteten Gefügeeigenschaften lassen sich direkt mit den magnetischen Eigenschaften der Proben korrelieren. Die Submikrometerkörner mit hohem Ausrichtungsgrad des kommerziellen Pulvers M884 resultieren in hohen Koerzitivfeldstärken von ca. 400 mT und Remanenzflussdichten von 360 mT im gesinterten Magneten. Das beobachtete Kornwachstum, durch erhöhte Sintertemperaturen, führt zu einem Rückgang der Koerzitivfeldstärke, dargestellt in Abbildung 5.19 a), schwarze Quadrate. Magnete aus gemahlenen und ausgeheilten Pulvern weisen eine deutlich ge-

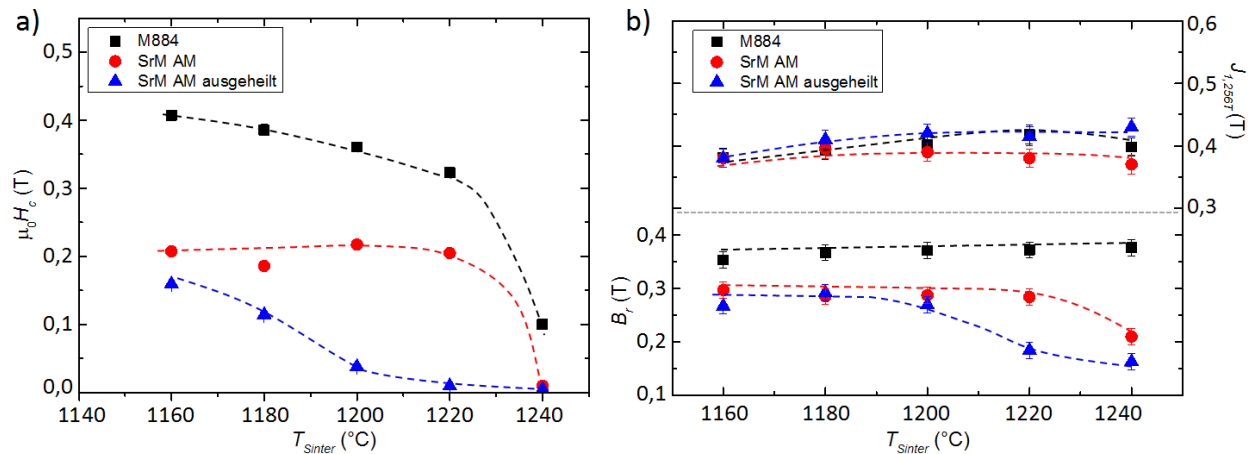


Abb. 5.19: a) Koerzitivfeldstärke sowie b) Remanenzflussdichte und Sättigungspolarisation in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für Magnete aus verschiedenen Ausgangspulvern.

ringere Koerzitivfeldstärke auf, gezeigt in Abbildung 5.19 a). Aufgrund des Kornwachstums im Sintertemperaturbereich von 1180 °C ist eine verringerte Koerzitivfeldstärke bei Verwendung von gemahlenen und ausgeheilten Pulvern zu erwarten. Ebenfalls resultiert nach Gleichung 2.8 eine verstärkte Plättchenform von Körnern in einer Abnahme der Koerzitivfeldstärke. Beide Aspekte, Korngröße und -form, sind somit ausschlaggebend für die verringerten Koerzitivfeldstärken. Die geringe Remanenz kann ebenfalls den Querschliffuntersuchungen entnommen werden. Wie oben beschrieben, zeigt sich eine deutlich willkürlichere Orientierung der Körner, die den Rückgang der Remanenz begründet. Für erhöhte Sintertemperaturen zeigt sich vor allem für die Magnete aus ausgeheilten Pulvern (blaue Dreiecke) eine Verschlechterung der magnetischen Kennwerte. Der starke Rückgang der Koerzitivfeldstärke und Remanenz kann dabei in der Ausbildung der beobachteten Körner im Bereich von 100 μm begründet sein. Diese weisen eine geringe Koerzitivfeldstärke auf und resultieren bei stärkerer Verkipfung in einer Abnahme der Remanenzflussdichte. Aufgrund des hohen Volumenanteils ist somit ein starker Rückgang der Remanenzflussdichte bei gleichzeitig hoher Sättigungspolarisation zu erwarten.

Die hohe Ausrichtung und die erhöhte Koerzitivfeldstärke des Magneten, bedingt durch eine vorteilhafte Kornform und -größe des kommerziellen Ausgangspulvers, sind in der Zugabe der Sinteradditive CaSiO_3 und einer unterstöchiometrischen Al-Substitution begründet. Diese Verfahren werden im Folgenden auf das hochenergetisch gemahlene und ausgeheilte Pulver angewendet.

Einfluss des Sinteradditivs CaSiO_3 :

Die Effekte der Sinteradditive CaO und SiO_2 , beschrieben in Kapitel 2.3, werden im Folgenden an mechanochemisch aktivierten Ausgangspulvern untersucht. Unter anderem wird in [53] gezeigt, dass bereits eine geringe Zugabe und Variation von SiO_2 und CaO die magnetischen Kennwerte deutlich beeinträchtigen. Das optimale Verhältnis und die ideale Menge sind dabei stark von der Partikelgröße bzw. spezifischen Partikeloberfläche abhängig. Des Weiteren ändert sich durch die Zugabe der Sinteradditive die Sinteraktivität, dementsprechend muss das Sinterprofil, insbesondere die Sintertemperatur, angepasst werden. Im kommerziellen Prozess hat sich CaSiO_3 als Sinteradditiv manifestiert. Nachfolgend werden die Ergebnisse für gesinterte Magneten nach der Zugabe von 1 wt% bis 4 wt% CaSiO_3 für drei Pulver mit unterschiedlicher Ausgangspartikelgröße dargestellt und analysiert. Dabei erfolgt die Zugabe von CaSiO_3 :

- i) während der hochenergetischen Mahlung nach 3 h. Die gesamte Mahldauer beträgt weiterhin 6 h. Pulverbezeichnung: **SrM AM CaSiO_3**
- ii) das in i) hergestellte Pulver wird dem zuvor beschriebenen Ausheilprozess (Unterkapitel 5.1.3) unterzogen. Pulverbezeichnung: **SrM AM CaSiO_3 ausgeheilt**
- iii) hochenergetisch gemahlenes Hexaferritpulver wird zunächst ausgeheilt und dann durch eine 24-stündige Walzenstuhlmahlung mit CaSiO_3 versetzt. Pulverbezeichnung: **SrM AM ausgeheilt CaSiO_3**

Die Sinteraktivität wird im Folgenden nur für die 4 wt% CaSiO_3 -Zugabe betrachtet, da sich vergleichbare Trends für geringere CaSiO_3 -Zugaben zeigten. Für die drei Pulver sind die Schwindungsraten nach der Zugabe von 4 wt% CaSiO_3 und die geometrischen Dichten für variierenden CaSiO_3 -Gehalt nach 1180 °C-Sinterung in Abbildung 5.20 präsentiert. Als Referenz ist die Schwindungsrate

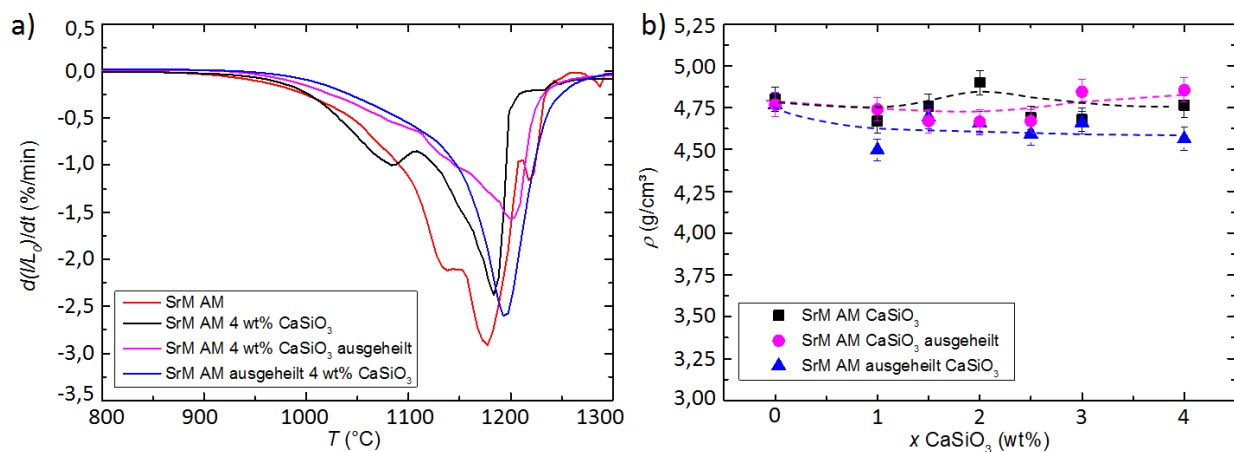


Abb. 5.20: a) Differenzierte relative Schwindung $d(l/L_0)/dt$ und b) geometrische Dichten der gesinterten Magnete in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für unterschiedliche Ausgangspulver.

von reinem SrM abgebildet. Generell zeigt sich bei Verwendung des Ausgangspulvers **SrM AM**

CaSiO₃ ein leicht verzögertes Einsetzen der Schwindung, die in der kornwachstumshemmenden Funktion von Si begründet ist, dargestellt in Abbildung 5.20 a), schwarze Kurve. Der stufige Verlauf, der auch für das reine SrM-Ausgangspulver beobachtet werden konnte, existiert weiterhin. Eine inhomogene Partikelgrößenverteilung kann eine Ursache dafür sein. Zusätzlich ist es möglich, dass eine inhomogene CaSiO₃-Verteilung die nanoskaligen Partikel nicht ausreichend homogen umschließt und infolgedessen weiterhin Partikelwachstum auch bei geringen Temperaturen um 1050 °C auftritt. Allerdings zeigen sich bereits ab 1100 °C eine deutliche Verringerung der Schwindungsrate und eine leichte Verschiebung der maximalen Schwindungsrate zu höheren Temperaturen, im Vergleich zu reinem, mechanochemisch aktiviertem Pulver. Die maximale Schwindungsrate ist insgesamt deutlich geringer und lässt auf ein homogeneres Sinterverhalten, aufgrund der Si- und Ca-Zugabe, schließen. Dabei können lokale Variationen des SiO₂-SrO-Konzentrationsverhältnisses (siehe RIGGI-Mechanismus) in unterschiedlichem Kornwachstum bzw. dessen Hemmung resultieren.

Wird das Pulver nach der CaSiO₃-Zugabe zunächst ausgeheilt (Pulver **SrM AM CaSiO₃ ausgeheilt**) zeigt sich ein deutlich flacherer Verlauf, dargestellt in Abbildung 5.20 a) violette Kurve. Dies ist begründet in der zuvor durchgeführten Ausheilung, die bereits zu Partikelwachstum führt. Darüber hinaus führt die Temperung zu einer schmaleren Partikelgrößenverteilung, wodurch der zuvor beobachtete stufige Verlauf zurückgeht. Des Weiteren ist die maximale Sinterrate geringer und zu deutlich erhöhten Temperaturen verschoben. Dies lässt auf eine sehr homogene Verteilung von CaSiO₃ schließen. Durch den Ausheilprozess kommt es zunächst zu Partikelwachstum. Der hohe Anteil von CaSiO₃ sollte dabei ausreichen, um die Partikel, mit geringer spezifischer Partikeloberfläche, vollständig zu umschließen. Durch die NaCl-Schmelzphase während der Ausheilung ist ebenfalls eine verbesserte Verteilung des CaSiO₃ durch eine erhöhte Beweglichkeit bei geringen Temperaturen von 1000 °C zu erwarten, vergleichbar mit der verbesserten Al-Diffusion in Kapitel 5.1.3. Allerdings erfolgte in der vorliegenden Arbeit keine Quantifizierung der CaSiO₃-Verteilung nach der Ausheilung. Es können aber erste Rückschlüsse durch die im Folgenden beobachteten magnetischen Messungen und Mikrostrukturen gezogen werden.

Das Pulver iii) (**SrM AM ausgeheilt CaSiO₃**), das zuvor ausgeheilt wurde und bei dem die Zugabe und homogene Vermischung der 4 wt% CaSiO₃ durch 24-stündige Walzenstuhlmahlung erfolgte, zeigt bis ca. 1150 °C einen ähnlichen Verlauf wie Pulver **SrM AM CaSiO₃ ausgeheilt**, abgebildet in Abbildung 5.20 a) blaue Kurve. Es lässt darauf schließen, dass der hohe Anteil von 4 wt% CaSiO₃ ausreicht, um einen Großteil der ausgeheilten Partikel vollständig zu umschließen, was das Kornwachstum signifikant hemmt. Erst ab 1150 °C steigt die Sinterrate sprunghaft an, vergleichbar mit Pulver i). Die erhöhte Sinterrate bei hohen Temperaturen, im Vergleich zu Pulver ii), kann in einer inhomogenen Umschließung, besonders größerer Partikel, durch die Walzenstuhlmahlung begründet sein.

Bezüglich der geometrischen Dichte zeigt sich nach 1180 °C-Sinterung nur eine geringe Abhängigkeit vom CaSiO_3 -Gehalt, dargestellt in Abbildung 5.20 b). Für die überwiegende Anzahl von Proben konnte eine relative Dichte $> 93 \%$ erreicht werden.

In Abhängigkeit vom Herstellungsprozess, und der damit verbundenen Variation in der Partikeloberfläche, zeigen sich deutlich Unterschiede bezüglich der magnetischen Kennwerte des gesinterten Magneten durch die Zugabe von 1 bis 4 wt% CaSiO_3 . In Abbildung 5.21 d) und e) werden die Koerzitivfeldstärken sowie Remanenzflussdichten und Sättigungspolarisationen der Magnete, bestehend aus den oben eingeführten Pulvern, gezeigt.

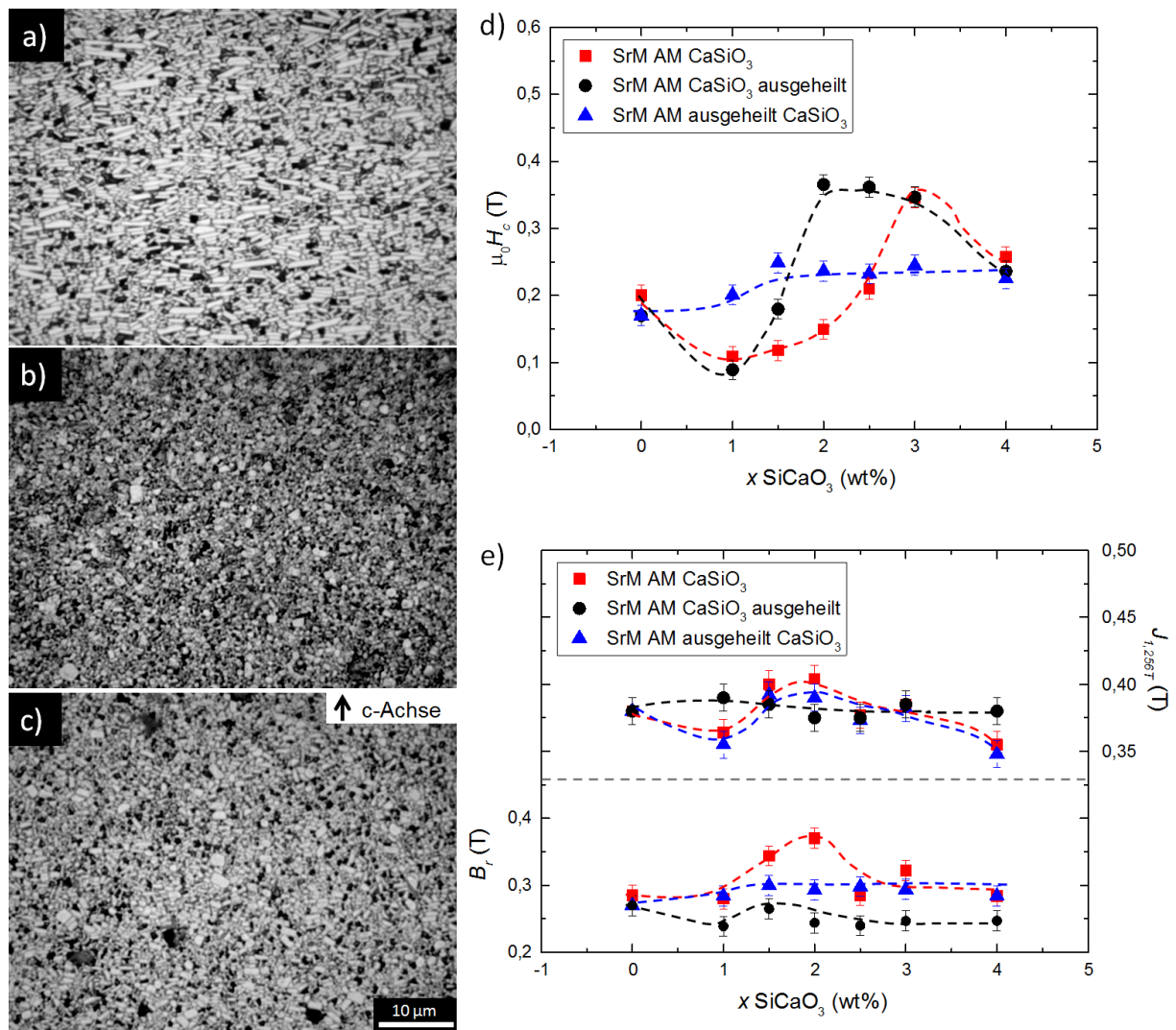


Abb. 5.21: Mikrostruktur von Querschliffen nach 1180 °C-Sinterung der Proben a) SrM AM 2 wt% CaSiO_3 , b) SrM AM 2 wt% CaSiO_3 ausgeheilt und c) SrM AM ausgeheilt 2 wt% CaSiO_3 . d) Koerzitivfeldstärke sowie e) Remanenz und Polarisation der Magnetwerkstoffe in Abhängigkeit vom CaSiO_3 -Gehalt nach 1180 °C-Sinterung.

Für das hochenergetisch gemahlene Pulver zeigt sich im Magneten zunächst eine Verschlechterung der Koerzitivfeldstärke durch Zugabe von bis zu 2 wt% bei gleichzeitigem Anstieg der Remanenzflussdichte. Die verbesserte Ausrichtung ist begründet durch die Zugabe von Ca, womit der Anstieg der Remanenzflussdichte zu erklären ist. Den Gefügeuntersuchungen in Abbildung 5.21 a) ist zu entnehmen, dass neben einer sehr feinkristallinen Kornmatrix auch ein Großteil an sehr flachen, 5 - 7 μm großen Körner existiert, die zwar die Ausrichtung verbessern, aber, bedingt durch die Kornform, in einem Rückgang der Koerzitivfeldstärke resultieren, siehe oben. Nach einem Minimum bei ca. 1 wt% CaSiO_3 ist ein stetiger Anstieg der Koerzitivfeldstärke auf bis zu 350 mT nach der Zugabe von 3 wt% CaSiO_3 zu beobachten. Mikrostrukturuntersuchungen nach der 3 wt% CaSiO_3 -Zugabe ergaben, dass ein deutlich homogeneres Kornwachstum mit durchschnittlichen Korngrößen $\lesssim 3 \mu\text{m}$ erreicht werden konnte (verbesserte Mikrostruktur im Folgenden gezeigt für 3 wt% CaSiO_3 -Zugabe und $T_{\text{Sinter}} = 1220 \text{ }^\circ\text{C}$). Die optimale CaSiO_3 -Zugabe von ca. 3 wt% für hochenergetisch gemahlene Pulver liegt über dem kommerziell eingesetzten CaSiO_3 -Gehalt (ca. 1 wt%), da die Ausgangspartikel eine größere spezifische Partikeloberfläche, im Vergleich zu kommerziellen Pulvern, aufweisen.

Wird das Pulver nach der CaSiO_3 -Zugabe ausgeheilt (SrM AM CaSiO_3 ausgeheilt) und anschließend gesintert, zeigt sich ein ähnlicher Verlauf; allerdings ergibt sich aufgrund der größeren Ausgangspartikel bereits für geringere CaSiO_3 -Zugabe ein deutlicher Anstieg der Koerzitivfeldstärke im gesinterten Magneten. Ein Maximum von ca. 370 mT wird durch die Zugabe von 2 wt% CaSiO_3 erreicht. Dies korreliert sehr gut mit der feinkörnigen Mikrostruktur im Bereich von ca. 1 μm in Abbildung 5.21 b). Weiterhin existieren vereinzelt Körner $> 10 \mu\text{m}$, allerdings ist der entsprechende Anteil sehr gering. Eine weitere Erhöhung des CaSiO_3 -Gehalts zeigt erneut die kontinuierliche Verschlechterung der Koerzitivfeldstärke. Die Sättigungspolarisation und Remanenzflussdichte zeigen bei Variation des CaSiO_3 -Gehalts nur geringe Veränderungen auf. Allerdings ergibt sich im Vergleich zu nicht ausgeheiltem Pulver eine deutlich geringere Remanenzflussdichte nach der Sinterung im Magneten. Die Ursache dafür können durch den Ausheilprozess induzierte Versinterungen von Partikeln sein. Diese lassen sich in der verwendeten Pressvorrichtung nur schwer separieren und ideal ausrichten. Es wurde bereits in Kapitel 5.1.3 beobachtet, dass nach der Ausheilung eine niederenergetische Mahlung auf dem Walzenstuhl zur Deagglomeration und Zerstörung von Versinterungen durchzuführen ist.

Für das ausgeheilte Pulver iii) ist zwar eine Walzenstuhlmahlung zur homogenen Vermischung der CaSiO_3 -Zugabe durchgeführt wurden, die auch in einer verbesserten Ausrichtbarkeit und in einer erhöhten Remanenzflussdichte resultiert, allerdings ist die maximale erreichte Koerzitivfeldstärke im Magneten deutlich verringert. Ein Maximum zeigt sich nach der Zugabe von 1,5 wt% CaSiO_3 mit 250 mT. Die Mikrostruktur weist ein sehr feines Korngefüge auf, dargestellt in Abbildung 5.21 c). Dabei ist nicht auszuschließen, dass durch eine feinere Sinteradditivzugabe von CaSiO_3 im

Bereich von 0 wt% bis 2 wt%, aufgrund der größeren Ausgangspartikel, erhöhte Koerzitivfeldstärken erreicht werden können. Nach der Optimierung des CaSiO_3 -Gehalts kann im nächsten Schritt erneut die Sintertemperatur leicht variiert werden, wodurch geringfügige Verbesserungen der magnetischen Eigenschaften erreicht werden können.

Einfluss von Al^{3+} -Substitutionen:

Aus vorherigen Untersuchungen, beispielsweise [51, 108], ist bereits die Erhöhung der Koerzitivfeldstärke durch Al^{3+} -Substitutionen für Hexaferrite bekannt. Im Folgenden wird der Effekt für den hochenergetischen Mahlprozess und für ausgeheilte Pulver auf die magnetischen Eigenschaften von gesinterten Magnetwerkstoffen untersucht und werden die Ergebnisse dargestellt.

Der Einfluss von Al^{3+} -Substitutionen auf das Sinterverhalten der Pulver wurde zunächst erneut mithilfe dilatometrischer Messungen studiert. Die Schwindungsraten zeigen, dass durch eine erhöhte Al^{3+} -Substitution erst bei deutlich höheren Temperaturen eine verstärkte Sinteraktivität einsetzt, dargestellt in Abbildung 5.22 a). Die Temperatur zur Erreichung der maximale Schwin-

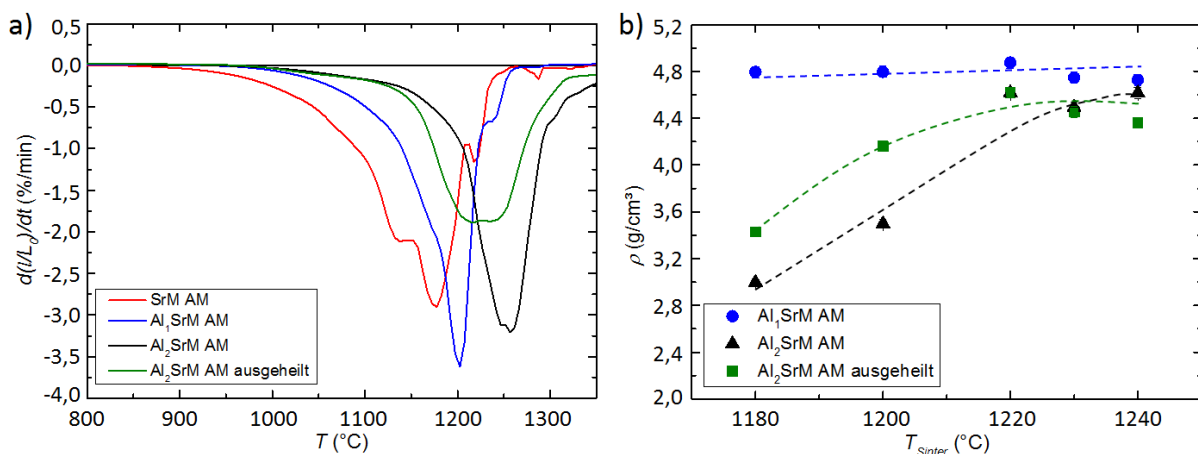


Abb. 5.22: a) Differenzierte relative Schwindung $d(l/L_0)/dt$ von Al-substituierten Hexaferriten und b) geometrische Dichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für unterschiedlich Al-substituierte Ausgangspulver.

dungsrates steigt in Abhängigkeit vom Al-Gehalt von 1200 °C ($x = 1$) auf 1260 °C ($x = 2$) an. Dies belegt, die bereits für die Pulver beobachtete partikelwachstumshemmende Funktion einer Al-Substitution. Durch diese setzt erst bei erhöhten Temperaturen eine verstärkte Sinteraktivität und damit ein Partikel- bzw. Kornwachstum ein.

Die Resultate der Al^{3+} -Substitution bezüglich der geometrischen Dichte werden in Abbildung 5.22 b) nach 90-minütiger Sinterung im Temperaturintervall von 1180 °C bis 1240 °C dargestellt. Es zeigt sich für Al_1SrM ein nahezu konstanter Verlauf mit geometrischen Dichten $> 4,75 \text{ g/cm}^3$. Die Abnahme der Dichte bei erhöhten Sintertemperaturen wird wieder auf mögliche Ausscheidungen zurückgeführt. Die zuvor festgestellte kornwachstumshemmende Funktion und vollständige Phasenbildung bei erhöhten Temperaturen Al-substituierten Hexaferrits kann an der geometrischen

Dichte von Al_2SrM nachvollzogen werden. So führen geringe Sintertemperaturen von bis zu $1180\text{ }^\circ\text{C}$ zu Dichten $< 4,25\text{ g/cm}^3$. Erst ab $1200\text{ }^\circ\text{C}$ werden geometrische Dichten von $4,5\text{ g/cm}^3$ (relative Dichte von ca. 91 %) erreicht. Insgesamt ergeben sich bei erhöhten Sintertemperaturen deutlich geringere geometrische Dichten. Nach [51] sinkt die theoretische Dichte durch Al-Substitutionen und beträgt für Al_2SrM ca. $4,9\text{ g/cm}^3$. Die experimentellen Daten hochenergetisch gemahlener Pulver der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Ergebnisse. Ein vergleichbarer Verlauf zeigt sich ebenfalls für den Magneten aus ausgeheiltem Pulver **Al_2SrM ausgeheilt**. Die erhöhte geometrische Dichte von **Al_2SrM ausgeheilt** (bei geringen Sintertemperaturen) kann aufgrund der erhöhten Sinteraktivität bei geringeren Temperaturen, im Vergleich zu gemahlenen Al_2SrM , erwartet werden. Das ausgeheilte Pulver zeigte bereits die Rekristallisation der Al-reichen Hexaferritphase bei geringeren Temperaturen. Es wird vermutet, dass das feinkristalline Pulver somit bereits bei geringen Temperaturen versintern kann, wodurch eine Schwindung zu beobachten ist. Das hochenergetisch gemahlene und nicht ausgeheilte Pulver hingegen benötigt zunächst erhöhte Temperaturen zur Rekristallisation der Al-reichen Phase. Anschließend setzt bei leicht erhöhten Temperaturen das Sintern bzw. die verstärkte Schwindung ein.

Die Mikrostruktur der Al-substituierten Hexaferrite ist in Abbildung 5.23 abgebildet. Exemplarisch sind für die zuvor betrachteten Al-substituierten Magnete die Gefüge nach der $1220\text{ }^\circ\text{C}$ -Sinterung dargestellt. Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, dass alle drei Magnetwerkstoffe ein sehr feines Gefüge $\lesssim 2\text{ }\mu\text{m}$ mit hoher Porosität aufweisen. Aufgrund der hohen Dichte ist eine so hohe offene Porosität eher untypisch. Ob beispielsweise der Schleif- und Polierprozess partiell sehr feine Körner herausgelöst und somit die offene Porosität induziert hat, konnte nicht explizit nachgewiesen werden.

Erneut können Sinterrate, Mikrostruktur und die geometrische Dichte sehr gut mit den magnetischen Eigenschaften korreliert werden. Abbildung 5.23 d) ist zu entnehmen, dass die Koerzitivfeldstärke einen starken Anstieg, im Vergleich zu reinem SrM , durch die Erhöhung des Al-Gehalts aufweist. Für die Proben Al_1SrM zeigen sich nahezu konstante Werte. Ein Vergleich mit den Koerzitivfeldstärken nach der Kalzinierung (Kapitel 5.1.1) zeigt, dass bereits ab $1100\text{ }^\circ\text{C}$ Kornwachstum einsetzt und die Koerzitivfeldstärke von ca. 620 mT auf ca. 500 mT sinkt. Vergleichbar ist es in den gesinterten Proben; zwar steigt die Koerzitivfeldstärke im Vergleich zu reinem Sr-Hexaferrit an, ist aber aufgrund einsetzenden Kornwachstums bereits zur Koerzitivfeldstärke des kalzinier-ten Ausgangspulvers verringert. Drastisches Kornwachstum wird durch den erhöhten Al-Gehalt im untersuchten Temperaturbereich bis $1240\text{ }^\circ\text{C}$ unterdrückt, weshalb die Koerzitivfeldstärke in etwa konstant bleibt. Für Al_2SrM -Proben mit geringer geometrischer Dichte ($T_{\text{Sinter}} \leq 1200\text{ }^\circ\text{C}$) resultieren die Koerzitivfeldstärken in erhöhten Werten bis zu 910 mT , aufgrund des geringen Kornwachstums. Gleichzeitig können reduzierte Remanenz und Sättigungspolarisationen festgestellt werden, die wiederum mit der geringen Dichte korrelieren, gezeigt in Abbildung 5.23 e).

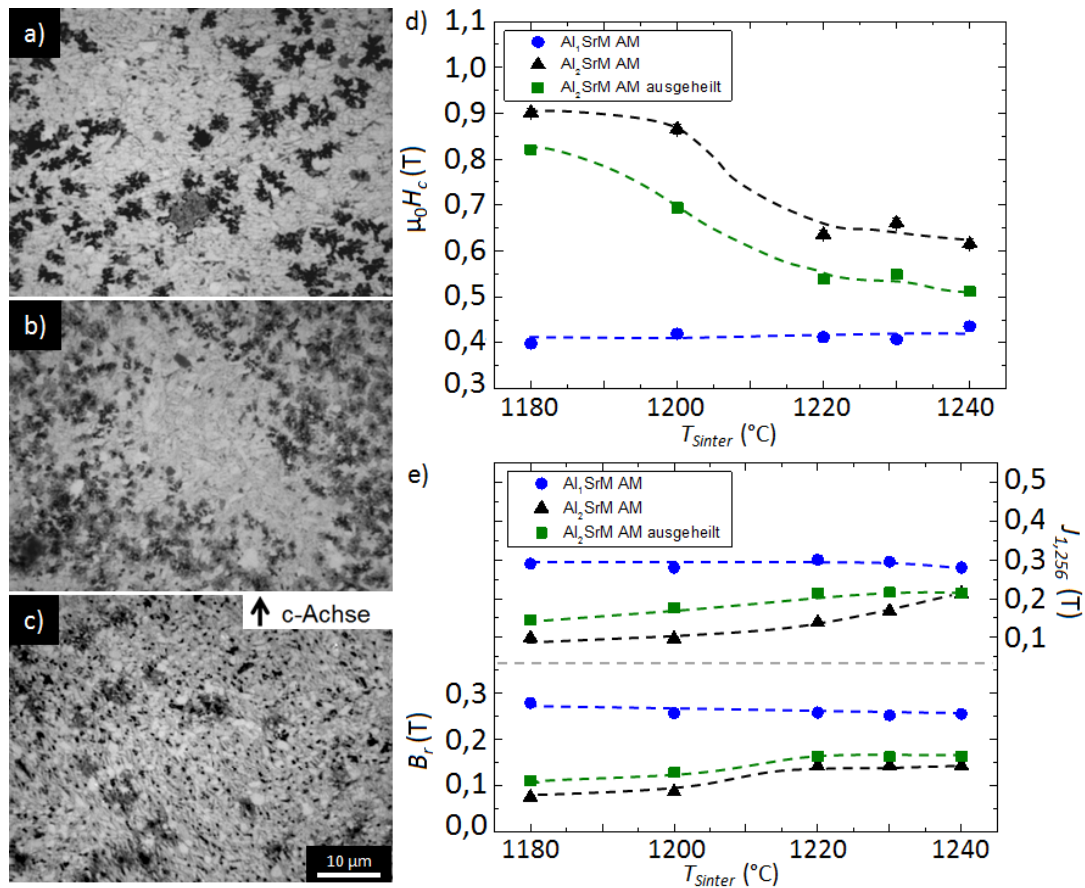


Abb. 5.23: Querschliffe der Proben a) Al_1SrM AM, b) Al_2SrM AM und c) Al_2SrM AM ausgeheilt nach 1220 °C-Sinterung. d) Koerzitivfeldstärke und e) Remanenz und Sättigungspolarisation der Al-substituierten Magnetwerkstoffe in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Der starke Rückgang der Sättigungspolarisation trägt nach Gleichung 2.8 ebenfalls zur erhöhten Koerzitivfeldstärke bei. Ab 1220 °C setzt, vergleichbar mit Al_1SrM (ab 1180 °C), verstärktes Kornwachstum ein, wodurch die Koerzitivfeldstärke abnimmt.

Simultaner Einfluss von CaSiO_3 und Al^{3+} -Substitutionen:

Die Kombination von CaSiO_3 und Al-reicher Hexaferritphase erlaubt es, den CaSiO_3 -Gehalt zu reduzieren, da die Zugabe von Al das Kornwachstum bereits unterdrückt. Dieser Aspekt kommt im industriellen Pulver M884 zum Einsatz. Für hochenergetisch gemahlenes und für ausgeheiltes Al_2SrM wurde der CaSiO_3 -Gehalt im Bereich von 2 wt% optimiert ($T_{\text{Sinter}} = 1230$ °C). Im Vergleich zur vorherigen Betrachtung ohne CaSiO_3 kann die Koerzitivfeldstärke auf 700 mT (Al_2SrM AM) bzw. 600 mT (Al_2SrM AM ausgeheilt) gesteigert werden. Die Sättigungspolarisation ist konstant im Bereich zwischen 210 und 230 mT. Ein signifikanter Anstieg der Remanenz ist für das hochenergetisch gemahlene Pulver Al_2SrM AM im Magneten zu beobachten, sie steigt von 150 auf ca. 200 mT (nach der Zugabe von 2,2 wt% CaSiO_3). Obwohl die Ausgangspartikel sehr klein sind, reichen geringe CaSiO_3 -Zugaben aus, um signifikante Verbesserungen zu erreichen.

Zusammenfassung: Druckloses Sintern

Für die drucklose Sinterung hochenergetisch gemahlener und ausgeheilter Hexaferritpulver zeigt sich eine optimale Sintertemperatur im Bereich von 1200 °C. Aufgrund der nanokristallinen Hexaferritpartikel wird ein erhöhter Gehalt von 2 - 4 wt% an CaSiO_3 benötigt, um das Kornwachstum effektiv zu hemmen und erhöhte Koerzitivfeldstärken und Remanenzflussdichten zu erreichen. Hierbei ist die erhöhte spezifische Partikeloberfläche im Vergleich zu kommerziellem Referenzpulver M884 [14, 102] ausschlaggebend.

Ein erhöhter Al-Gehalt resultiert, wie erwartet [42, 51, 52], in erhöhten Koerzitivfeldstärken und verringerten Sättigungsmagnetisierungen im Vergleich zu reinem Sr-Hexaferrit. Die besten Ergebnisse können nach hochenergetischer Mahlung und der Zugabe von 3 wt% CaSiO_3 mit einer Koerzitivfeldstärke von 350 mT und einer Remanenzflussdichte von 340 mT für reinen Sr-Hexaferrit erzielt werden.

Insgesamt zeigen sich für die Pulver eine sehr gute Prozessierbarkeit und Reproduzierbarkeit der magnetischen Kennwerte im gesinterten Magneten, allerdings im Vergleich zum Referenzpulver schlechtere magnetische Eigenschaften. Die Anwendung des ausgeheilten Pulvers im industriellen Herstellungsprozess zeigt keine Verbesserungen der magnetischen Kennwerte auf. In Kapitel 6 wird ausführlicher auf die industrielle Relevanz der Ergebnisse eingegangen.

5.2.2 Heißpressen

Die in Kapitel 5.1 vorgestellten Pulver werden im Folgenden mithilfe druckunterstützter Sinterung, dem sogenannten Heißpressen (HP), kompaktiert. Der genaue Versuchsaufbau und die Prozessparameter sind in Kapitel 3.2.3 angegeben.

Dabei wurden CaSiO_3 -freie Pulver verwendet, um die Prozessparameter Druck, Temperatur, Heizrate und Haltezeit besser untersuchen zu können. Im Vordergrund steht die Untersuchung bezüglich der Kompaktierbarkeit und den idealen Prozessparametern reiner und Al-substituierter Hexaferrite in sauerstoffarmer Atmosphäre. Zusätzlich wird die Prozessierbarkeit ausgeheilten Pulver studiert und die magnetischen Kennwerte - insbesondere die Koerzitivfeldstärke - mit den freigesinterten Proben verglichen sowie mögliche Vor- und Nachteile der jeweiligen Prozesstechnik aufgezeigt. Dabei soll der angelegte Pressdruck das Kornwachstum unterdrücken, das volllichte (relative geometrische Dichte > 90 %) Sintern bei geringen Temperaturen ermöglichen und zu verkürzten Haltezeiten, im Vergleich zum Freisinterprozess, führen.

Die hohen Aufheizraten aus [65] können für die verwendete Anlage und die Al_2O_3 -Matrizen nicht übernommen werden. Für die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden der Pressdruck von 40 kN (57 MPa), die Haltezeit von 30 min und ein Unterdruck von 1 mbar konstant

gehalten. Ein negativer Einfluss der sauerstoffreduzierten Atmosphäre konnte nicht nachgewiesen werden, so zeigten Referenzmessungen unter Atmosphärenbedingungen für die Hexaferritpulver vergleichbare Ergebnisse.

Im Weiteren Verlauf werden einige Kompositpulver aus Kapitel 5.1.5 mit der Heißpresse kompaktiert und die Phasenbeständigkeit sowie die magnetischen Kennwerte untersucht. Die Grünlingsdichte nach dem Vorpressen beträgt für die auf Hexaferrit basierenden Pulver ca. 50 % der theoretischen Dichte.

Heißpressen von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$:

Die Heißpresseexperimente des $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulvers erfolgen sowohl an hochenergetisch gemahlenem als auch an ausgeheiltem Pulver. In Abhängigkeit vom Herstellungsprozess der Ausgangspulver variieren die optimalen Heißpressparameter und die magnetischen Kennwerte der Werkstoffe. In Abbildung 5.24 a) wird die Geschwindigkeit der Pressstempel während des Heißpressens gezeigt. Durch diese können Rückschlüsse auf das Schwindungs- und Sinterverhalten gezogen werden. So

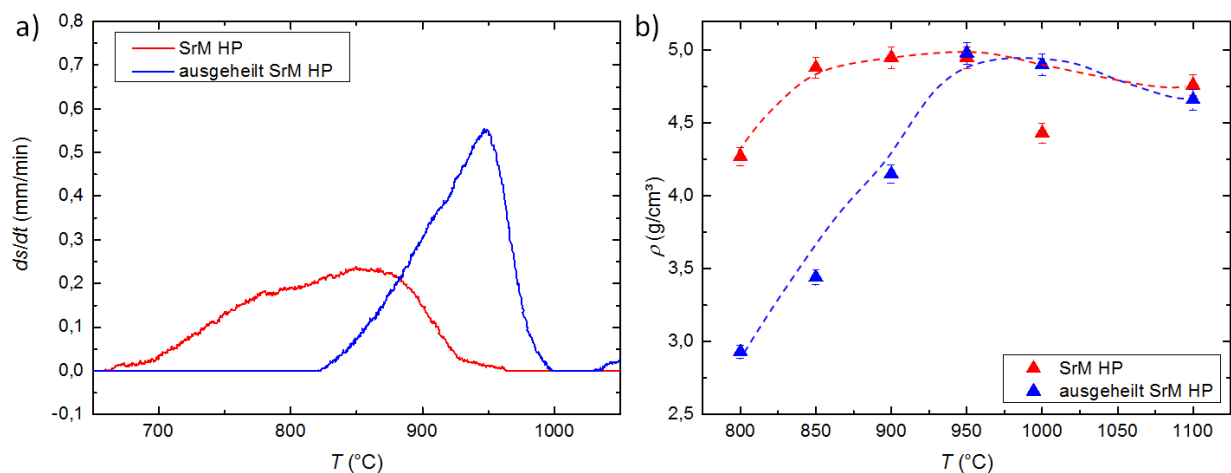


Abb. 5.24: a) Geschwindigkeit der Pressstempel in Abhängigkeit von der Temperatur für hochenergetisch gemahlenes und ausgeheiltes SrM-Pulver. b) Geometrische Dichten der Magnetwerkstoffe nach Sinterung im Temperaturbereich von 800 bis 1100 °C.

zeigt sich, dass für die hochenergetisch gemahlenen $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver bereits ab 680 °C erste Sintervorgänge einsetzen, siehe Abbildung 5.24 a) rote Kurve. Allerdings ist Abbildung 5.24 b) zu entnehmen, dass deutlich erhöhte Temperaturen notwendig sind, um einen möglichst volldichten Magneten zu erzeugen. Das Heißpressen bei 800 °C führt noch zu Magnetwerkstoffen mit erhöhter Porosität, die durch eine REM-Aufnahme in Abbildung 5.25 verifiziert ist. Ab 850 °C kann eine deutliche Erhöhung > 90 % der relativen geometrischen Dichte festgestellt werden. Ein starkes Versintern der Körner ist bereits für 900 °C (siehe Abbildung 5.25) erreicht. Die weitere Erhöhung der Sintertemperaturen über 1000 °C führt zum Schmelzen des Hexaferrits.

Erneut kann beobachtet werden, dass durch die vorgeschaltete Ausheilung die Sinteraktivität, im Vergleich zu gemahlenem Pulver, zu deutlich erhöhten Temperaturen verschoben ist. Ein ähnliches

Verhalten konnte im Freisinterprozess in Kapitel 5.2.1 nachgewiesen werden. Im Heißpressprozess setzt die Sinterung bei ca. 820 °C ein. Anwendungsrelevante geometrische Dichten von > 90 % werden ab 950 °C erreicht. Das Schmelzen des Magneten aus ausgeheilten Pulvern setzt bei ca. 1100 °C ein. Für beide Pulveransätze kann ein Rückgang der geometrischen Dichte für geschmolzene Hexaferritproben beobachtet werden. Das Einsetzen von Phasenausscheidungen kann dabei wiederum nicht ausgeschlossen werden und wird ursächlich für die Abnahme der Dichten sein.

Exemplarisch wird in Abbildung 5.25 die Partikelmorphologie des verwendeten hochenergetisch gemahlenen $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulvers und des Gefüges nach dem Heißpressen bei 800 °C und 900 °C gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits für 800 °C leichtes Kornwachstum einsetzt. Wei-

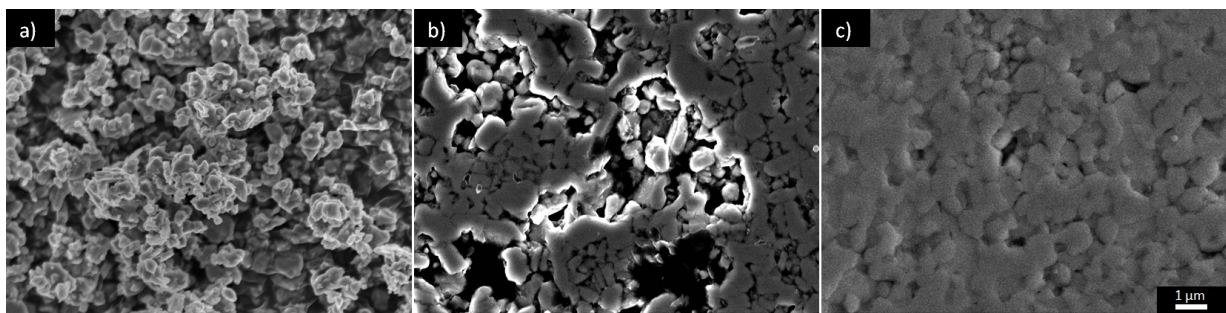


Abb. 5.25: a) REM-Aufnahme des Ausgangspulvers SrM AM. Mikrostruktur (Aufsicht) nach dem Heißpressen bei b) 800 °C und c) 900 °C.

terhin existieren Körner in der Größenordnung von Partikeln des verwendeten Ausgangspulvers. Zusätzlich ist eine erhöhte offene Porosität zu erkennen, die ursächlich für die geringe geometrische Dichte ist. Nach der 900 °C-Sinterung zeigt sich eine deutlich geringere offene Porosität. Die Korngrößen liegen im Bereich von 0,5 bis 1 µm und somit deutlich im Bereich der kritischen Eindomänenteilchengröße. Eine Vielzahl sehr kleiner Körner ist dabei durch Sinterhalse miteinander verbunden.

Aufgrund der sehr feinen Kornstrukturen ist eine sehr hohe Koerzitivfeldstärke zu erwarten, allerdings zeigt sich für die hergestellten Magnetwerkstoffe nach der Heißkompaktierung ein konträres Verhalten. So resultieren Magnete aus hochenergetisch gemahlenem Pulver mit geringer geometrischer Dichte in einer Koerzitivfeldstärke von bis zu 250 mT und somit geringfügig über der Koerzitivfeldstärke des hochenergetisch gemahlenen Ausgangspulvers (ca. 190 mT). Erhöhte Sintertemperaturen führen zu einer kontinuierlichen Abnahme der Koerzitivfeldstärke und zu einem Anstieg der geometrischen Dichte sowie der Remanenz und Sättigungspolarisation, dargestellt in Abbildung 5.26 rote Kurve. Die Koerzitivfeldstärke ist vergleichbar mit Koerzitivfeldstärken freigesinterter Proben, die verstärktes Kornwachstum aufweisen. Allerdings kann beispielsweise für die bei 900 °C (Abbildung 5.25 c)) heißkompaktierte Probe kein verstärktes Kornwachstum beobachtet werden. Im Gegenteil, die Körner sind deutlich homogener und kleiner als für freigesinterter Magnetwerkstoffe (ohne Zugabe von CaSiO_3). Sobald CaSiO_3 im Freisinterprozess eingesetzt wird,

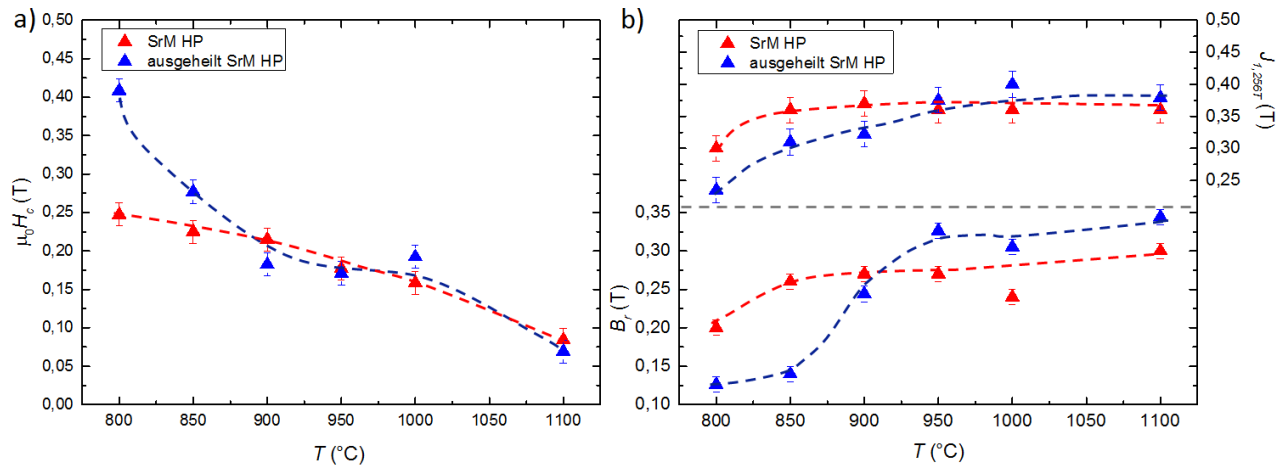


Abb. 5.26: Vergleich a) der Koerzitivfeldstärken sowie b) Remanenzflussdichten sowie Polarisationen von Magnetwerkstoffen aus hochenergetisch gemahlenem und ausgeheiltem Pulver nach dem Heißpressen.

werden ähnlich feine Korngefüge beobachtet, allerdings mit deutlich höheren Koerzitivfeldstärken. Somit kann für die heißgepressten Proben die Korngröße nicht ausschlaggebend für die geringe Koerzitivfeldstärke sein. Auch die Form der Körner ist vorzugsweise kubisch und sollte in erhöhten Koerzitivfeldstärken resultieren. Die Ursachen für die geringe Koerzitivfeldstärke sind durch den Heißpressprozess induzierte Gitterverspannungen und unterdrückte Ausheilprozesse von Gitterverspannungen, die durch die vorgeschaltete Mahlung induziert wurden (siehe Freisinterung). Verifiziert werden kann dies über eine Temperung der HP-Proben. Die Ergebnisse werden ausführlich im Anschluss im Abschnitt **Temperung von heißgepressten $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ Magnetwerkstoffen** diskutiert.

Bevor die Ursache dafür intensiver analysiert wird, erfolgt eine genauere Betrachtung der 1100 °C-HP-Probe. Wie bereits erwähnt, setzen bei dieser Temperatur verstärkte Schmelzprozesse während des Heißpressens ein. Gleichzeitig können dadurch aber Körner wachsen, wodurch die Koerzitivfeldstärke erwartungsgemäß weiter sinkt. Das Besondere zeigt sich nun in der erhöhten Remanenz bzw. Ausrichtung ($B_r/J_{1,256}$ von ca. 0,83 und B_r/J_s von ca. 0,77) für die zuvor isotrope Ausgangspartikelverteilung. In Abbildung 5.27 sind entsprechende Lichtmikroskopaufnahmen der Probenquerschliffe gezeigt. Der Vergleich mit der feinkörnigen 850 °C-HP-Probe (Abbildung 5.27 a)) zeigt deutlich, dass für die 1100 °C-HP-Probe (Abbildung 5.27 b)) verstärktes Kornwachstum einsetzt und sich eindeutig eine Vorzugsrichtung der dunkleren Kornstrukturen einstellt. Die untypische Kornform und -farbe deutet dabei auf Ausscheidungen hin, die wahrscheinlich ursächlich für die Abnahme der Dichte nach der Heißkompaktierung bei erhöhten Temperaturen sind. Nach der Schmelze sammelt sich die dunkle Zweitphase beim Rekristallisieren teilweise um die Korngrenzen des Hexaferri (beispielsweise im schwarzen Rechteck in Abbildung 5.27 b)). Ein weiterer Mechanismus, der für Keramiken beim Heißkompaktieren zu erhöhten Kornorientierungen führt, ist das Korngrenzengleiten. Kimura *et al.* zeigten 1989 ausführliche Studien (u.a. Einfluss von Füllmate-

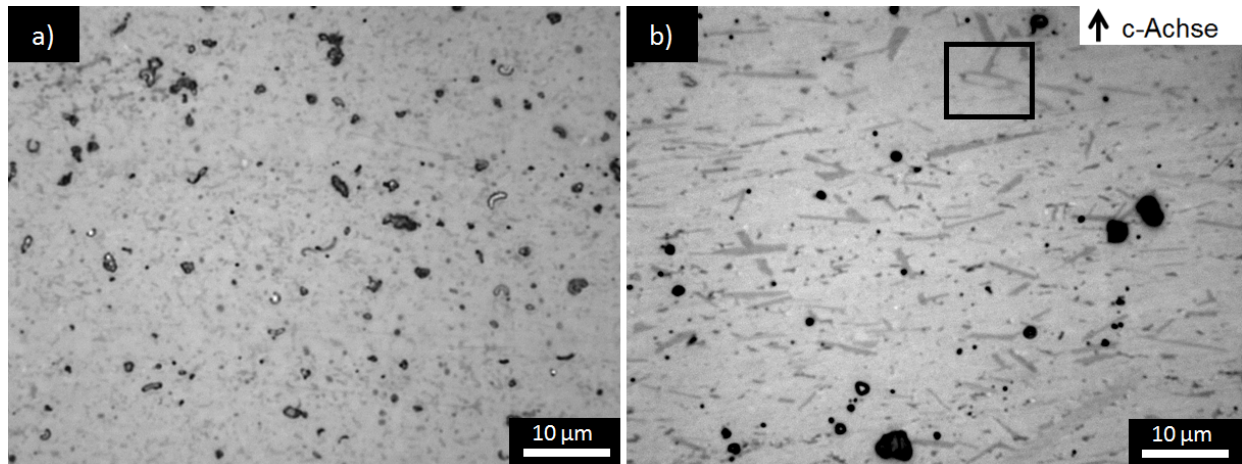


Abb. 5.27: Mikrostruktur von Probenquerschliffen der hochenergetisch gemahlene Pulver nach dem Heißpressen bei a) 850 °C und b) 1100 °C. Die Pressrichtung ist parallel zur gezeigten c-Achse. In Abbildung b) ist eine verstärkte Textur zu erkennen.

rialien [1]) zur Erhöhung der Kornorientierungen durch Heißpressen in der Keramik $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Die Körner zeigten dabei eine Kornausrichtung von bis zu 91 % auf; beim Hexaferrit äußert sich die Kornausrichtung zusätzlich in einer erhöhten Remanenz. Vergleichbare Mechanismen wurden aktuell für Hexaferrite noch nicht tiefgründig untersucht. Ob es sich um eine gerichtete Rekristallisation aus der Schmelzphase bei angelegtem Druck handelt oder ob das Korngrenzengleiten der entscheidende Mechanismus ist, der zur Umordnung bei erhöhten Heißpresstemperaturen von Körnern führt, kann nicht abschließend geklärt werden. Eine detaillierte Analyse mittels REM-Untersuchungen zur hochauflösenden Abbildung der Hexaferritkörner wurde nicht durchgeführt, da die Temperung zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke im Vordergrund stand.

Der Vergleich mit heißgepressten Magneten aus **ausgeheiltem** $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Ausgangspulver zeigt einen signifikanten Unterschied zu Proben aus hochenergetisch gemahlene Pulvern nach dem Heißpressen bei 800 °C. Zunächst ist ein Rückgang der Koerzitivfeldstärke von 520 mT (Ausgangspulver) auf ca. 410 mT zu beobachten. Basierend auf der geringen geometrischen Dichte, zeigt sich aber eine deutlich erhöhte Koerzitivfeldstärke im Vergleich zu Proben aus nicht ausgeheiltem Pulver. Die weitere Erhöhung der Sintertemperatur resultiert in vollgedichteten Magneten, allerdings mit verringerter Koerzitivfeldstärke. Die magnetischen Kennwerte von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und ausgeheiltem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nähern sich ab Sintertemperaturen von 900 °C deutlich an. Verstärktes Kornwachstum, das ursächlich für eine geringere Koerzitivfeldstärke wäre, kann auch nach dem Heißpressen bei 1000 °C nicht nachgewiesen werden. Des Weiteren kann eine sehr hohe Remanenzflussdichte von bis zu 350 mT der leicht umgeschmolzenen Proben nachgewiesen werden (erneut isotrope Ausgangspartikelverteilung im Grünling, $B_r/J_{1,256}$ von ca. 0,92 und B_r/J_s von ca. 0,8), allerdings bei sehr geringen Koerzitivfeldstärken und mit stärkeren Phasenausscheidungen, dargestellt in Abbildung 5.26 blaue Kurven und in Abbildung 5.27 b).

Heißpressen von $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$:

In Hinblick auf die Entwicklung einer hartmagnetischen Phase, mit erhöhter Koerzitivfeldstärke zur Austauschkopplung mit einer weichmagnetischen Phase, wurde bereits die Substitution von Fe^{3+} durch Al^{3+} in Hexaferrit als aussichtsreiches Verfahren in Pulvern und beim Freisinterprozess vorgestellt. Die Ergebnisse zur Prozessierbarkeit dieser hochkoerzitiven Phase in einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre mittels Heißpresse werden im Folgenden dargestellt. Des Weiteren kann aus den Ergebnissen auf die Mechanismen bzw. Ursachen der zuvor beobachteten geringen Koerzitivfeldstärken nach Kompaktierung und Sinterung durch das Heißpressen geschlossen werden.

Die Heipressversuche von $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ erfolgen erneut für hochenergetisch gemahlenes und ausgeheiltes Pulver. Die Sinteraktivität bzw. die Geschwindigkeit des Pressstempels ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass die Schwindung und somit die Sinterung der

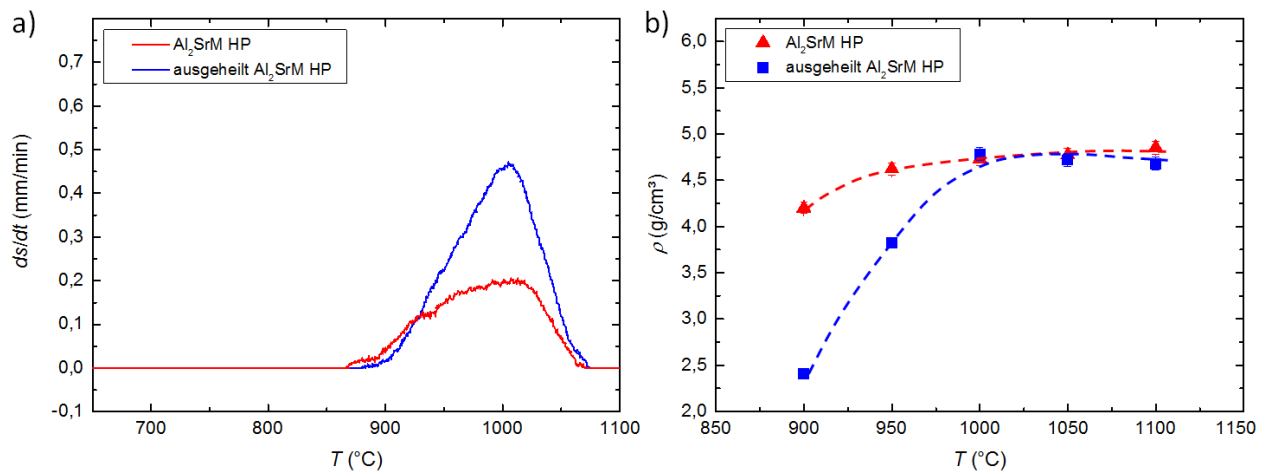


Abb. 5.28: a) Geschwindigkeit der Pressstempel in Abhängigkeit von der Temperatur für hochenergetisch gemahlenes und ausgeheiltes Al_2SrM -Pulver. b) Geometrische Dichten der Al-reichen Magnetwerkstoffe nach Sinterung im Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C.

Al-substituierten Hexaferrite erneut erst bei höheren Temperaturen, im Vergleich zu hochenergetisch gemahlenem, reinem Sr-Hexaferrit, einsetzt. Die maximale Stempelgeschwindigkeit beim Heißpressen der ausgeheilten Al-reichen Pulver ist dabei deutlich erhöht (blaue Kurve). Für beide Pulver ist die Schwindung im Bereich von 1050 °C vollständig abgeschlossen und führt bei höheren Temperaturen zum Schmelzen des Hexaferrits. Für das hochenergetisch gemahlene Pulver zeigt sich ein geringerer Anstieg bis zur maximalen Schwindungsgeschwindigkeit (rote Kurve), die ebenfalls im Vergleich zu ausgeheiltem Pulver deutlich geringer ist. Eine Ursache dafür sind die unterschiedlichen Partikelgrößen durch den Mahlprozess bzw. der anschließenden Ausheilung. Da das ausgeheilte Pulver eine deutlich geringere Sinteraktivität für geringere Temperaturen besitzt, setzt die Schwindung erst bei höheren Temperaturen ein. Die homogene Partikelgrößenverteilung resultiert nach dem Einsetzen des Versinterns in einer homogenen und erhöhten Sinterung wodurch ein steiler Anstieg zu beobachten ist.

Bei Betrachtung der geometrischen Dichte zeigt sich, dass ab 950 °C volllichte Magnetwerkstoffe für hochenergetisch gemahlene $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Pulver erzielt werden können, gezeigt in Abbildung 5.28 b) rote Kurve. Dabei erfolgt die Sinterung fast bei maximaler Sinterrate aufgrund des lang gezogenen Verlaufs im Bereich der maximalen Schwindungsgeschwindigkeit. Für ausgeheiltes $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ist der Verlauf der Schwindungsrate deutlich steiler und zeigt ein Maximum im Bereich von 1000 °C (blaue Kurve). Folglich werden erst bei höheren Sintertemperaturen von ca. 1000 °C volllichte Proben für das ausgeheilte Pulver erzielt.

Der direkte Vergleich der magnetischen Kennwerte in Abbildung 5.29 verdeutlicht die eigentlichen Mechanismen und den signifikanten Unterschied zum Freisinterprozess. Das hochenergetisch

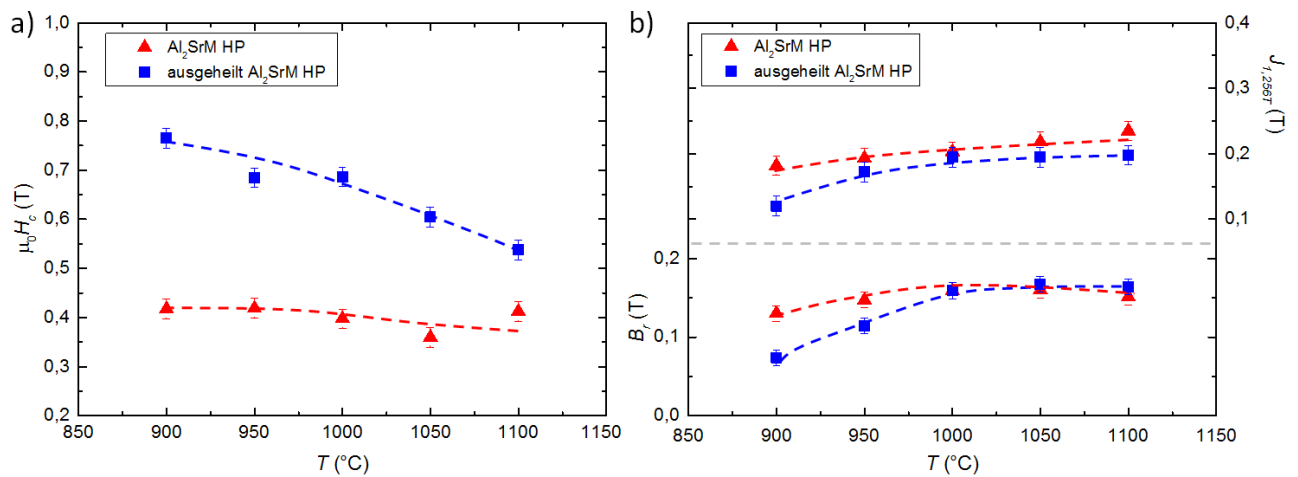


Abb. 5.29: Vergleich a) der Koerzitivfeldstärken sowie b) Remanenzflussdichten und Polarisationen des Al-reichen Hexaferrits aus hochenergetisch gemahlenem und ausgeheiltem Pulver nach dem Heißpressen.

gemahlene Pulver weist vor der Kompaktierung eine Koerzitivfeldstärke von ca. 350 bis 410 mT auf. Während der Sinterung in der Heißpresse unterdrückt der angelegte Pressdruck die Ausheilung von Gitterverspannungen und Oberflächendefekten, die zuvor durch den hochenergetischen Mahlprozess induziert wurden und sich in einem Rückgang der Koerzitivfeldstärke äußerten. Daher ergibt sich für das hochenergetisch gemahlene Pulver, unabhängig von der Heißpresstemperatur, ein nahezu konstanter Verlauf der Koerzitivfeldstärke im Bereich von 400 mT. Gleichzeitig können für die heißkompaktierten Magnete aus nicht ausgerichteten Pulver, vergleichbare, sogar leicht erhöhte Sättigungspolarisationen und Remanenzflussdichten im Vergleich zu ausgerichteten, freigesinterten Magneten beobachtet werden. Die Phasenstabilität heißgepresster, Al-reicher Hexaferrite konnte durch XRD- und EDX-Messungen nachgewiesen werden, siehe Anhang.

Das ausgeheilte $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Pulver weist nach der Ausheilung eine Koerzitivfeldstärke von ca. 820 mT auf. Obwohl die Schwindung und Sinteraktivität erst bei 900 °C einsetzen, ist bereits ein Rückgang der Koerzitivfeldstärke auf 750 mT zu beobachten. Die kontinuierliche Erhöhung der Sintertemperatur führt zur stetigen Abnahme der Koerzitivfeldstärke. Eine Phasenumwandlung kann

ausgeschlossen werden, da die Remanenz und die Sättigungspolarisationen, unter Berücksichtigung der jeweiligen geometrischen Dichten, im Rahmen der Erwartungen liegen. Ein verstärktes Kornwachstum, das in einem Rückgang der Koerzitivfeldstärke in freigesinterten Proben resultiert, kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Vielmehr zeigt sich, dass durch den angewandten Heißpressprozess bei höheren Sintertemperaturen verstärkt Gitterverspannungen durch den angelegten Pressdruck induziert werden, die wiederum zu einer Abnahme der Koerzitivfeldstärke führen. Verifiziert werden kann dies durch eine Temperung im Bereich von 900 bis 1100 °C, wie im folgenden Kapitel dargestellt. Festzuhalten ist, dass erstmals das im Rahmen dieser Arbeit erforschte ausgeheilte Hexaferritpulver in Kombination mit dem Heißpressprozess in deutlich verbesserten magnetischen Kennwerten - insbesondere der Koerzitivfeldstärke - im Vergleich zu nicht ausgeheilten Pulvern, resultiert.

Temperung von heißgepressten $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - und $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Magnetwerkstoffen:

Im Folgenden wird nachgewiesen, dass der Rückgang der Koerzitivfeldstärke heißgepresster Magnete nicht auf das Kornwachstum zurückzuführen ist. Vielmehr wird der Abbau von Gitterverspannungen und Defekten an Partikeloberflächen verhindert und weitere Verspannungen beim Heißpressen induziert. Der Abbau von Gitterverspannungen ist bekannt für die Freisinterung gemahlener Pulver [39] und essenziell für eine hohe Koerzitivfeldstärke im gesinterten Magnetwerkstoff. Es zeigt sich, dass beim Heißpressen durch eine anschließende Temperung unter Atmosphärenbedingung die Koerzitivfeldstärke deutlich erhöht werden kann, dargestellt in Tabelle 5.1, während Remanenz und Sättigungspolarisation konstant bleiben. Für die geometrische Dichte ergeben sich in etwa konstante Werte, wenn nach dem Heißpressen erhöhte relative Dichten von > 90 % vorliegen. Sobald die relativen Dichten deutlich geringer sind, erfolgen auch bei der Temperung eine verstärkte Schwindung und somit eine Erhöhung der geometrischen Dichte, siehe Anhang. Umso höher die offene Porosität der heißgepressten Probe ist, desto stärker ist der Effekt der Koerzitivfeldstärkerhöhung per Temperung. Aufgrund der offenen Porosität können defekte Kornstrukturen an der Oberfläche und induzierte Gitterverspannungen ausgeheilt werden. Bereits 1000 °C reichen aus, um die Koerzitivfeldstärke der 800 °C heißgepressten SrM-Probe von 245 auf 385 mT zu steigern (Dichte vorher 4,19 g/cm³, nachher 4,32 g/cm³). Eine weitere Erhöhung der Temperatur resultiert anschließend im Rückgang der Koerzitivfeldstärke, durch Kornwachstum. Erhöhte Heißpresstemperaturen resultieren in höheren Dichten, um geringfügige Verbesserungen der Koerzitivfeldstärke während der Temperung für diese zu erreichen, werden erhöhte Temperaturen um 1100 °C benötigt. Somit kann eine reine Abnahme der Koerzitivfeldstärke durch Kornwachstum während des Heißpressprozesses ausgeschlossen werden. Ansonsten wäre keine Zunahme der Koerzitivfeldstärke durch eine Temperung möglich, da dies nur zu weiterem Kornwachstum und zu einem Rückgang der Koerzitivfeldstärke führen würde. Derselbe Effekt konnte für ausgeheiltes SrM und die Al-substituierten Proben nachgewiesen werden, gezeigt in Tabelle 5.1. Zusätzlich konnten Verspannungen, die während des Heißpressens induziert wurden und zum Rückgang der Koerzitivfeldstärke

führten, durch die anschließende Temperung partiell ausgeheilt werden. Es ergeben sich nach der

Tab. 5.1: Koerzitivfeldstärke heißgepresster Magnetwerkstoffe nach Temperung bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.

Probe	H _c HP (mT)	PA900 °C (mT)	PA1000 °C (mT)	PA1100 °C (mT)
SrM				
HP 800 °C	245	365	385	310
HP 850 °C	225	235	210	250
HP 900 °C	215	225	200	220
HP 1000 °C	170	175	165	185
HP 1100 °C	85	100	105	125
ausgeheilt SrM				
HP 800 °C	410	440	330	345
HP 900 °C	180	335	330	230
HP 950 °C	170	180	155	175
HP 1100 °C	70	90	100	115
Al ₂ SrM				
HP 900 °C	415	735	870	890
HP 950 °C	420	430	410	470
HP 1000 °C	400	405	395	475
HP 1050 °C	360	360	370	450
HP 1100 °C	410	425	420	470
ausgeheilt Al ₂ SrM				
HP 900 °C	765	-	875	890
HP 950 °C	685	810	855	835
HP 1000 °C	685	695	745	690
HP 1050 °C	605	615	1425	630
HP 1100 °C	540	560	580	570

Temperung deutlich höhere Koerzitivfeldstärken für das zuvor ausgeheilte Pulver. Somit zeigt sich erstmals ein Vorteil der in der Arbeit eingeführten Pulverausheilung.

Des Weiteren kann der Ausheileffekt der Temperung am Korngefüge anschaulich nachvollzogen werden. So zeigt der heißgepresste Magnet (900 °C), bestehend aus ausgeheiltem SrFe₁₀Al₂O₁₉-Pulver, Korngrößen im Bereich der Partikelgröße des Ausgangspulvers. Jedoch sinkt die Koerzitivfeldstärke von 800 auf 750 mT; die anschließende Temperung ermöglicht einen neuerlichen Anstieg auf > 870 mT. Wobei für das Korngefüge erstes Kornwachstum, mit Versinterungen und Abrundungen der Korngrenzen, zu beobachten ist, präsentiert in Abbildung 5.30.

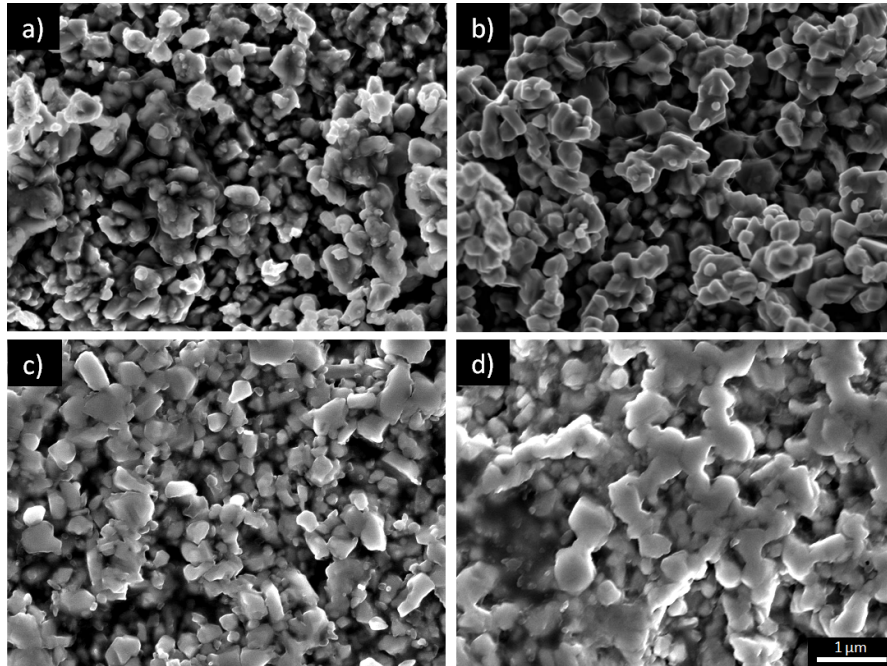


Abb. 5.30: REM-Aufnahmen der Kornstruktur von Al_2SrM nach a) hochenergetischer Mahlung b) Ausheilung c) 900 °C Heißpressen des ausgeheilten Pulvers und d) 1000 °C Temperung des bei 900 °C heißgepressten Magneten (jeweils Aufsicht).

Ferritbasierte Kompositmagnete:

Die in Kapitel 5.1.5 charakterisierten Kompositpulver werden in den folgenden Abschnitten durch Heißpressen kompaktiert und gesintert. Dabei stehen die Untersuchung der Phasenkoexistenz und die Verbesserung der magnetischen Eigenschaften im Vordergrund. Die Motivation besteht in der erfolgreichen, phasenstabilen Kompaktierung der Composite durch geringere Sintertemperaturen und Haltezeiten sowie einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre, die zu einer erhöhten Phasenstabilität der Ausgangsmaterialien beitragen soll.

Heißpressen von Übergangsmetall-Ferrit-Kompositpulver:

Wie bereits in Kapitel 5.1.5 erwähnt, ergeben sich für die Übergangsmetall-Ferrit Kompositpulver nur geringfügige Verbesserungen bezüglich der Remanenz. Aufgrund der zu großen Partikel der weichmagnetischen Phase kann eine quantenmechanische Austauschkopplung der Phasen ausgeschlossen werden. Allerdings stellt sich bei erfolgreicher Kopplung die Frage nach einer Prozesstechnik, die eine volldichte Kompaktierung ohne Phasendegradation ermöglicht. Erste Untersuchungen an FeSi- und FeCoB-Ferrit-Kompositen (Pulverbereitstellung durch den Projektpartner TU Darmstadt) werden im Anhang gezeigt. Ausführlicher werden im Folgenden die Heißpressergebnisse der vielversprechenden AlNiCo-Ferrit- und Ferrit-Ferrit-Kompositpulver analysiert.

Heißpressen von AlNiCo-Ferrit-Kompositpulver:

Die im Unterkapitel 5.1.5 studierten AlNiCo-Ferrit-Kompositpulver werden mithilfe der Heißpresse kompaktiert und die magnetischen Kennwerte dargestellt und diskutiert.

Zunächst zeigt sich im Vergleich zur Schwindungsrate von ausgeheiltem Al_2SrM ein frühzeitiges Einsetzen der Schwindung, siehe Abbildung 5.31 a), wodurch nach Sinterungen bei geringerer Temperatur für die Komposite bereits erhöhte geometrische Dichten, gegenüber dem reinen Hexaferrit, erreicht werden, dargestellt in Abbildung 5.31 b). Eine Superposition mit der geringfügig erhöhten

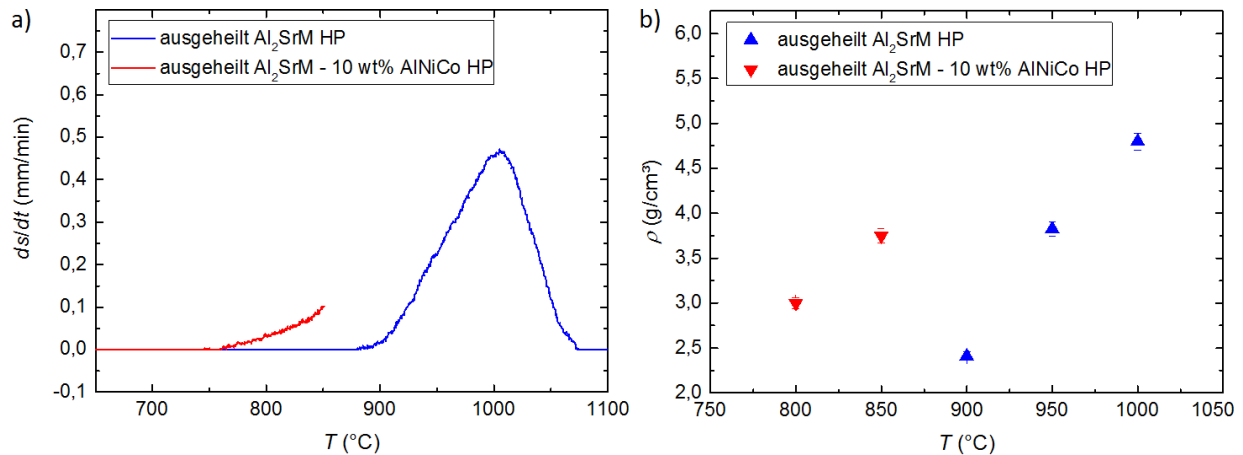


Abb. 5.31: a) Geschwindigkeit der Pressstempel und b) geometrische Dichte von ausgeheiltem Al_2SrM und dem Komposit mit 10 wt% AlNiCo. Aufgrund der frühzeitigen Schwindung wurden erhöhte Sintertemperaturen, die weiteres Kornwachstum bedingen, für das Komposit vermieden.

Dichte von reinem AlNiCo würde maximal einen Anstieg um 4 % erklären. Um ein Schmelzen des Komposits oder eine Phasenreaktion zu vermeiden, wurde eine maximale Heißpresstemperatur von 850 °C gewählt.

Die Gefügeuntersuchung in Abbildung 5.32 a) zeigt von Hexaferrit abweichende Kornstrukturen und Korngrößen von einigen 10 μm . So können durch EDX-Messungen (Abbildung 5.32) Zweitpha-

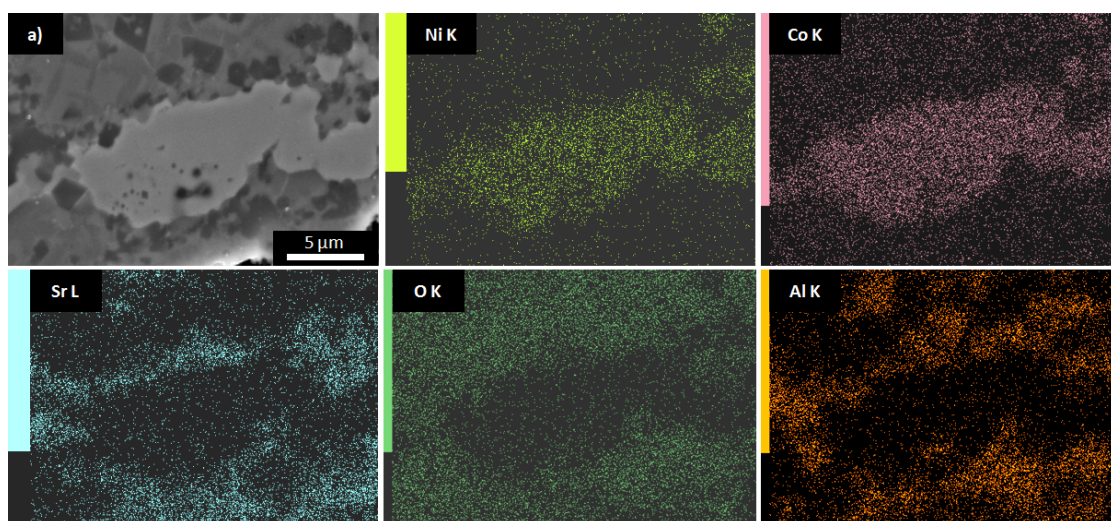


Abb. 5.32: a) BSE-Abbildung des Gefüges (Aufsicht) von ausgeheiltem Al_2SrM -10 wt% AlNiCo nach dem Heißpressen bei 850 °C. Die weiteren EDX-Messungen werden an derselben Stelle zur Bestimmung der Ni-, Co-, Sr-, O- und Al-Verteilungen gezeigt.

sen bzw. verstärkte lokale Anreicherungen von Al und Sr nachgewiesen werden. Auffällig ist, dass die Ni- und Co-reichen Bereiche nur geringe Mengen Al und O aufweisen. Für das Ausgangspulver wurde zuvor eine homogene Al-Verteilung nachgewiesen. Zusätzlich zeigt die Korrelation der BSE- und EDX-Aufnahmen, dass die lokalen Sr-Anreicherungen vorzugsweise an den Korngrenzen der Ni- und Co-reichen Bereiche auftreten. Das Al entspricht den dunklen Gefügebereichen der BSE-Analyse (durch geringe Ordnungszahl). Der geringe O-Anteil in Ni-Co-reichen Kornstrukturen lässt zumindest vorerst auf keine verstärkte Oxidation schließen. Eine phasenstabile Kompaktierung ist somit, sogar bei verhältnismäßig geringen Temperaturen, durch Heißpressen nicht möglich. Beim Heißpressprozess zeigt die Koerzitivfeldstärke eine deutliche Abnahme in Abhängigkeit von der AlNiCo-Zugabe auf, dargestellt in Abbildung 5.33 a). Für stark poröse Kompositproben

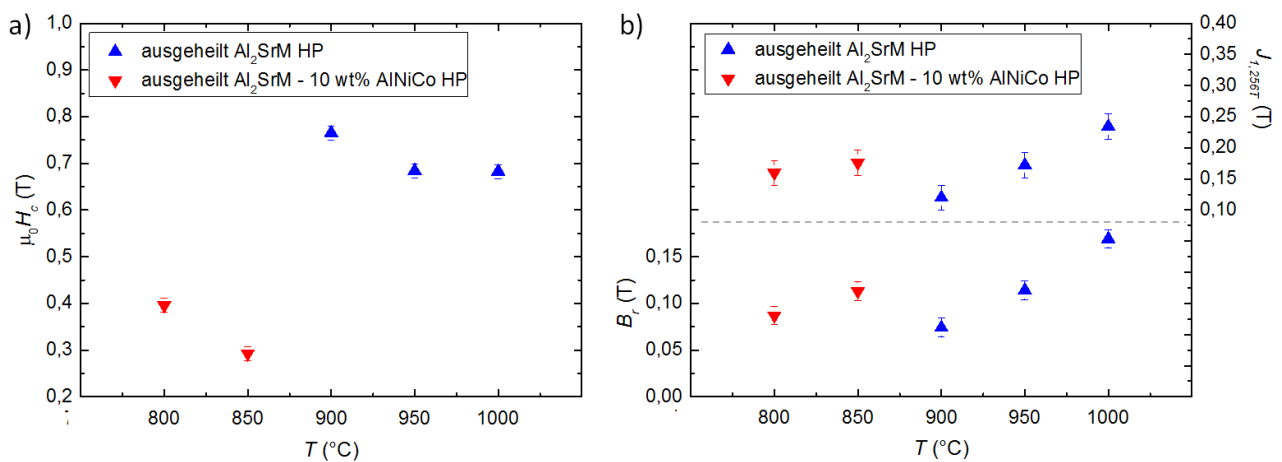


Abb. 5.33: a) Koerzitivfeldstärke sowie b) Remanenzflussdichte und Polarisation $J_{1,256T}$ von ausgeheiltem Al_2SrM und einem Komposit mit 10 wt% AlNiCo nach dem Heißpressen in Abhängigkeit von der verwendeten Sintertemperatur.

($T_{HP} = 800$ °C) beträgt die Koerzitivfeldstärke bereits nur noch 400 mT (vergleichbar mit zweistufigen Ausgangspulver in Kapitel 5.1.5), im Vergleich dazu können im ausgeheiltem $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ bis zu 790 mT erreicht werden. Nach dem Heißpressen von ausgeheiltem $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ bei 950 °C ergeben sich mit dem bei 850 °C heißgepressten Komposit vergleichbare geometrische Dichten, allerdings mit deutlich erhöhter Koerzitivfeldstärke von 690 mT im Vergleich zum Komposit mit 290 mT. Die Polarisation und Remanenz des Komposits sind aufgrund der fortgeschrittenen Sinterung und der daraus resultierenden erhöhten Dichte bei geringeren Heißpresstemperaturen bereits leicht angestiegen, gezeigt in Abbildung 5.33 b). Eine signifikante Erhöhung durch die weichmagnetische Phase ist nicht zu beobachten.

Für das Komposit existiert ein zweistufiger Hystereseverlauf, der auf eine partielle Koexistenz der Ausgangsmaterialien schließen lässt, präsentiert in Abbildung 5.34 a) schwarz und rot gestrichelte Kurven. Allerdings führen erhöhte Heißpresstemperaturen zu einem semi-harten Magnetwerkstoff. Beachtlich ist, dass die Koerzitivfeldstärke erneut durch eine Temperung im Bereich von 1000 °C signifikant erhöht werden kann. So steigt sie beispielsweise nach dem Heißpressen bei 800 °C von

390 auf 700 mT und für 850 °C von 300 auf 690 mT bei gleichbleibender Remanenz, dargestellt in Abbildung 5.34 b) durchgezogene Kurve. Wodurch auch gezeigt wird, dass die hartmagnetische

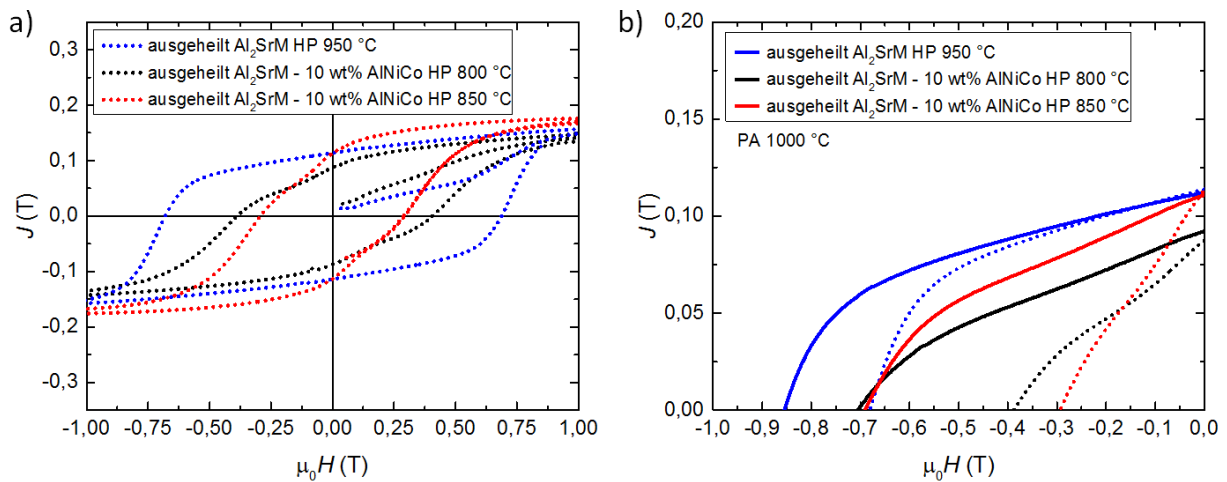


Abb. 5.34: a) J - $\mu_0 H$ -Hystereseschleifen von ausgeheiltem Al_2SrM und des 10 wt% AlNiCo -Komposits nach dem Heißpressen bei 800 °C und 850 °C. b) Entmagnetisierungskurven der in a) gezeigten Proben und nach Temperung bei 1000 °C.

Hexaferritphase weiterhin existiert. Der zweistufige Verlauf der Hysterese wird durch die Temperung deutlich geglättet. Es ist festzuhalten, dass trotz einer Erhöhung der Koerzitivfeldstärke durch die anschließende Temperung keine Verbesserungen der magnetischen Eigenschaften mithilfe des verwendeten AlNiCo -Ferrit Kompositansatzes, im Vergleich zu reinem Ferrit, erreicht werden können.

Heißpressen von Ferrit-Ferrit Kompositpulver:

Aufgrund der beobachteten Phaseninstabilität der Übergangsmetall-Ferrit-Komposite während der Kompaktierung wird abschließend aus den Erkenntnissen der Heißpresseexperimente von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (siehe oben, Kapitel 5.2.2) ein Ferrit-Ferrit-Komposit untersucht. Die Charakterisierung der Ausgangspulver erfolgte in Kapitel 5.1.5. Dabei wird aufgrund der hohen Koerzitivfeldstärke ausgeheiltes $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ verwendet. Das Ziel ist es, durch den gleichzeitigen Einsatz hochenergetisch gemahlener $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver eine erhöhte Sättigungspolarisation bzw. Remanenz zu erreichen. Von Vorteil sollte die vergleichbare Prozessierbarkeit der Ausgangspulver sein. Zunächst zeigt sich in den Schwindungsraten, dass eine optimale Sinterung im Bereich von 800 bis 900 °C stattfindet. In Abbildung 5.35 wird neben der differenzierten Schwindung in a), die geometrische Dichte in b) gezeigt. Wie der Schwindungsrate zu entnehmen ist, setzt die Sinterung bzw. Schwindung erst bei leicht erhöhten Temperaturen, im Vergleich zu SrM (Schwindung ab 690 °C), ein. Die Verschiebung zu höheren Temperaturen ist bedingt durch die Al-reiche Hexaferritphase. Volldichte Kompositproben können erst oberhalb einer Sintertemperatur von 850 °C hergestellt werden. Exemplarisch wird die geometrische Dichte nach dem Heißpressen bei 850 °C gezeigt. Für

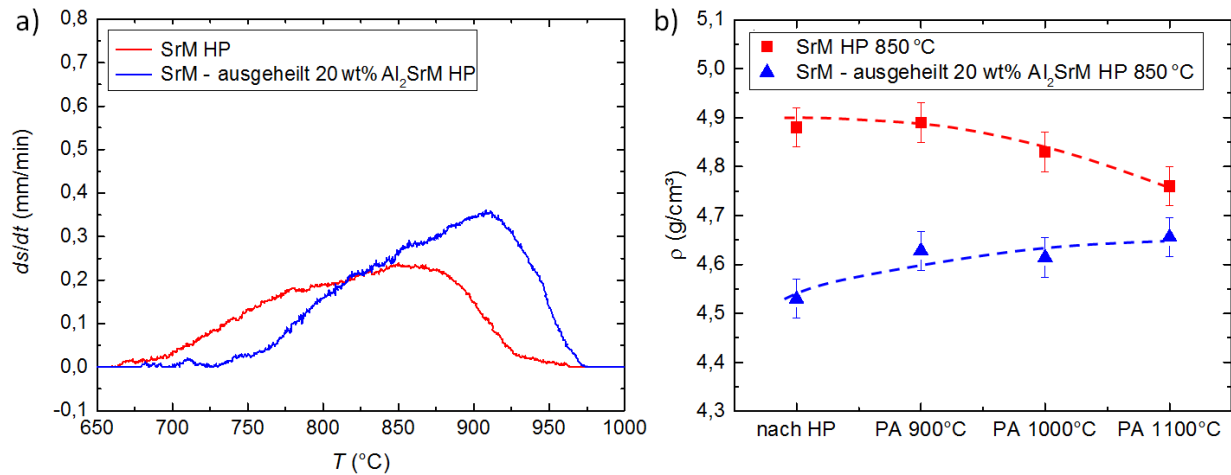


Abb. 5.35: a) Geschwindigkeit der Pressstempel und b) geometrische Dichte von SrM und dem Komposit mit 20 wt% ausgeheiltem Al₂SrM.

volllichte heißgepresste Proben zeigt sich bei erhöhten Temperaturen über 1000 °C während der Temperung das Schmelzen des Hexaferrits und erneut ein Rückgang der geometrischen Dichte, gezeigt in Abbildung 5.35 b) rote Kurve. Die Dichte des Komposits (Abbildung 5.35 b) blaue Kurve) ist aufgrund der Al-reichen Phase und des Heißpressens vor der maximalen Schwindungsrate, gegenüber reinem SrM, verringert. Aufgrund des zuvor beobachteten Ausheil-effekts, werden allerdings keine volllichteten Proben angestrebt. In Abbildung 5.36 a) ist eine BSE-Aufnahme des Komposits nach der Heißkompaktierung bei 850 °C gezeigt. Gleichzeitig zeigt sich in den EDX-Messungen,

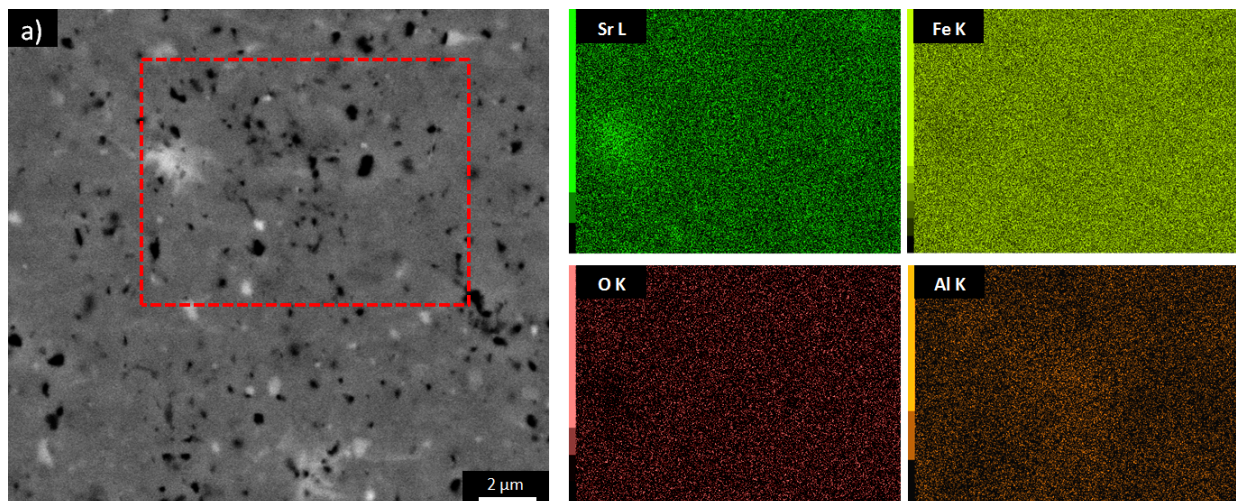


Abb. 5.36: a) BSE-Aufnahme (Aufsicht) des SrM-20 wt% ausgeheiltem Al₂SrM-Komposits nach dem Heißpressen bei 850 °C. b) EDX-Aufnahmen zur Bestätigung von Sr-, Fe-, O- und Al-Anreicherungen. Die Korrelation mit der BSE-Aufnahme zeigt, dass die hellen Gefügestrukturen einer Sr-reichen Phase zugeordnet werden können.

Abbildung 5.36 b), eine homogene Elementverteilung bis auf einzelne, lokale, Sr-reiche Phasenauscheidungen. Die gezeigten EDX-Aufnahmen korrelieren mit der rot gekennzeichneten Oberfläche der BSE-Aufnahmen. Die Sr-reiche Phase kann vom hochenergetisch gemahlten SrFe₁₂O₁₉-Pulver stammen. Wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt, können im kalzinierten und gemahlten Pulver Reflexe der

Sr-reichen Zweitphase $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ durch XRD nachgewiesen werden. Ein signifikant erhöhter Al-Anteil konnte in den Körnern mithilfe der EDX-Analyse nicht nachgewiesen werden. Allerdings kann aus XRD-Messungen (Röntgendiffraktogramm im Anhang) eine Verbreiterung der Reflexe zu Al-reichen Hexaferritsystemen beobachtet und auf eine Koexistenz der Phasen geschlossen werden. Dies zeigt sich ebenfalls in den magnetischen Kennwerten, dargestellt in Abbildung 5.37. Im

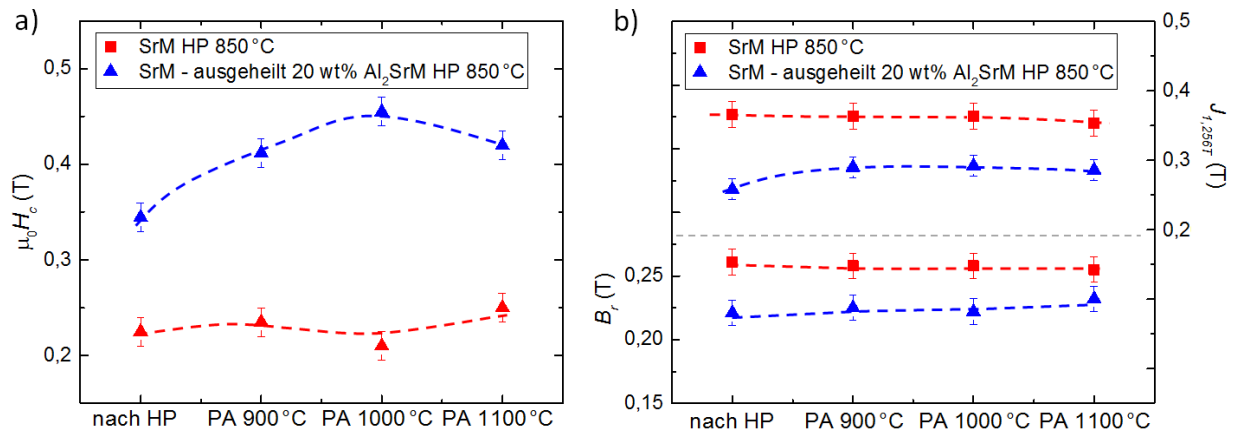


Abb. 5.37: a) Koerzitivfeldstärke sowie b) Remanenz und Polarisation $J_{1,256T}$ von SrM und dem Komposit mit 20 wt% ausgeheiltem Al_2SrM .

Vergleich zu reinem, hochenergetisch gemahlenem und heißgepresstem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Pulver kann das untersuchte Komposit bei gleicher Heißpresstemperatur durch anschließender Temperung bezüglich der Koerzitivfeldstärke signifikant verbessert werden. So steigt bei annähernd gleichbleibender Remanenz und Polarisation die Koerzitivfeldstärke von 350 auf 460 mT an, während reines $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ eine konstante Koerzitivfeldstärke aufweist. Ursächlich dafür ist die leicht erhöhte Porosität, die eine Ausheilung der $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - als auch der Al-reichen $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Phase ermöglicht. Aufgrund der variierenden Dichte und des erhöhten Al-Anteils existieren geringe Unterschiede in der Remanenz und Polarisation. Allerdings beträgt beispielsweise nach der 1000 °C-Ausheilung der Unterschied in der Remanenz nur 20 mT, dafür ist die Koerzitivfeldstärke des Komposits um ca. 160 mT erhöht. Insgesamt besitzt das Heißpressen von Hexaferriten großes Potenzial bezüglich der Formgebung sehr feinkristalliner Gefüge. Allerdings sind dafür weitere, ausführliche Parameterstudien notwendig.

Zusammenfassung: Druckunterstütztes Sintern

Die druckunterstützten Sinterexperimente durch Heißpressen zeigen bei verringerten Sintertemperaturen zunächst vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Probendichte und der Mikrostrukturen, mit Korngrößen unter oder im Bereich der kritischen Eindomänenteilchengröße. Allerdings resultieren volllichte Proben in geringen Koerzitivfeldstärken sowohl für hochenergetisch gemahlene als auch für ausgeheilte Pulver. Die beobachtete Koerzitivfeldstärke liegt dabei im Bereich von Koerzitivfeldstärken gemahlener Pulver. Als Ursache dafür werden Gitterverspannungen vermutet,

die durch das Heißpressen induziert wurden. So zeigt eine anschließende Temperung, dass die Gitterverspannung abgebaut und die Koerzitivfeldstärke erhöht werden kann. Durch die Ausheilung von Hexaferritpulver ergeben sich aufgrund der erhöhten Koerzitivfeldstärke bessere magnetische Kennwerte im heißkompaktierten Magneten. Somit zeigt das in der vorliegenden Arbeit neu erforschte ausgeheilte Pulver erstmals direkte Vorteile.

Des Weiteren kann festgestellt werden, dass der Heißpressprozess zu einer Kornorientierung führt. Diese Ergebnisse sind unter anderem für die Keramik $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ bekannt. Allerdings ergibt sich für den Hexaferrit durch die magnetische Vorzugsrichtung noch eine Remanenzhöhung von bis zu 350 mT durch die induzierte Orientierung mittels Heißpresse.

Eine Phasenstabilität der Übergangsmetall-Ferrit-Komposite kann nicht beobachtet werden. Bereits bei geringen Heißpresstemperaturen zeigen sich verstärktes Kornwachstum und Verschlechterungen der magnetischen Kennwerte. Für die Ferrit-Ferrit-Komposite kann eine Phasenkoexistenz nachgewiesen werden. Gleichzeitig ergeben sich erhöhte Koerzitivfeldstärken durch die eingeführte Temperung, allerdings mit leicht verschlechterter Polarisierung und Remanenzflussdichte. Insgesamt manifestiert sich für die Temperung eine optimale Temperatur von 1000 °C.

5.3 Magnetische Domänenkonfigurationen von Hartferriten

In den Forschungsarbeiten [109–114] wurden bereits unterschiedliche magnetische Domänenkonfigurationen verschiedener Ferritsysteme mithilfe der Kerr- und magnetischen Kraftmikroskopie (MFM) untersucht. Großflächige sternförmige Domänen und Streifendomänen können sehr gut durch Kerr- und MFM-Messungen analysiert werden [109, 112]. Vereinzelte MFM-Untersuchungen an sehr feinen Pulverpartikeln und Kornstrukturen finden sich in [111, 113, 114]. Allerdings wird weder die Domänenentwicklung entlang der vollständigen Hystereseschleife betrachtet noch die Domänenstruktur in Korrelation mit variierenden Korngrößen studiert. Des Weiteren wird in der Literatur sowohl das Pinning als auch die Nukleation von Domänen bezüglich des Härtungsmechanismus diskutiert. In den folgenden Experimenten werden diese Härtungsmechanismen durch Erforschung der Domänenentwicklung von Eindomänen- und Multidomänenteilchen analysiert und mit dem Gefüge, der Auf- und Ummagnetisierungskurve sowie der dc-Neukurve korreliert. Die MFM-Messungen erfolgten beim Verbundprojektspartner TU Darmstadt durch Tim Helbig.

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erläutert, gehen die Pinning- und Nukleationsmechanismen für Eindomänenteilchen in die kohärente Spinumagnetisierung über. Zur genaueren Betrachtung werden deshalb definierte Mikrostrukturen untersucht, die:

- i) größtenteils eine sehr homogene Korngrößenverteilung $\leq 4 \mu\text{m}$ aufweisen und überwiegend im Bereich der kritischen Eindomänenteilchengröße liegen ($T_{\text{Sinter}} = 1180 \text{ }^\circ\text{C}$, Probenname M 1180 $^\circ\text{C}$),
- ii) Korngrößen zwischen 1 und 20 μm zeigen ($T_{\text{Sinter}} = 1240 \text{ }^\circ\text{C}$, Probenname M 1240 $^\circ\text{C}$),
- iii) Korngrößen im Bereich von 1 und 200 μm ($T_{\text{Sinter}} = 1280 \text{ }^\circ\text{C}$, Probenname M 1280 $^\circ\text{C}$) aufweisen.

Dargestellt sind die Querschliffe und Aufsichten der gesinterten und thermisch geätzten Proben in Abbildung 5.38. Es zeigen sich bereits deutliche Unterschiede in der Porosität und der angesprochenen Korngrößenverteilung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Die MFM-Messungen erfolgen an der Probendeckfläche (Aufsicht), dabei zeigt die magnetische Vorzugsrichtung stets aus der Bildebene heraus. Zur genaueren Korrelation mit dem Korngefüge erfolgten nach den MFM-Messungen das thermische Ätzen und die Abbildung des Gefüges durch REM-Aufnahmen. Somit können auch Körner unterhalb von 500 nm aufgelöst und mit den Domänen korreliert werden. Das Ätzen muss nach der MFM-Messung erfolgen, da Effekte von Grenzphasen oder Pinningeinflüsse der Korngrenzen, die die Domänenwandbewegung beeinflussen und zu einer Härtung beitragen, durch den Ätzprozess modifiziert werden können.

Untersucht wird ein Magnet, der zu 80 wt% aus kommerziell gemahlenem M884-Pulver der Tridelta Hartferrite GmbH und zu 20 wt% aus ausgeheiltem $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Pulver mit sehr hoher Koerzi-

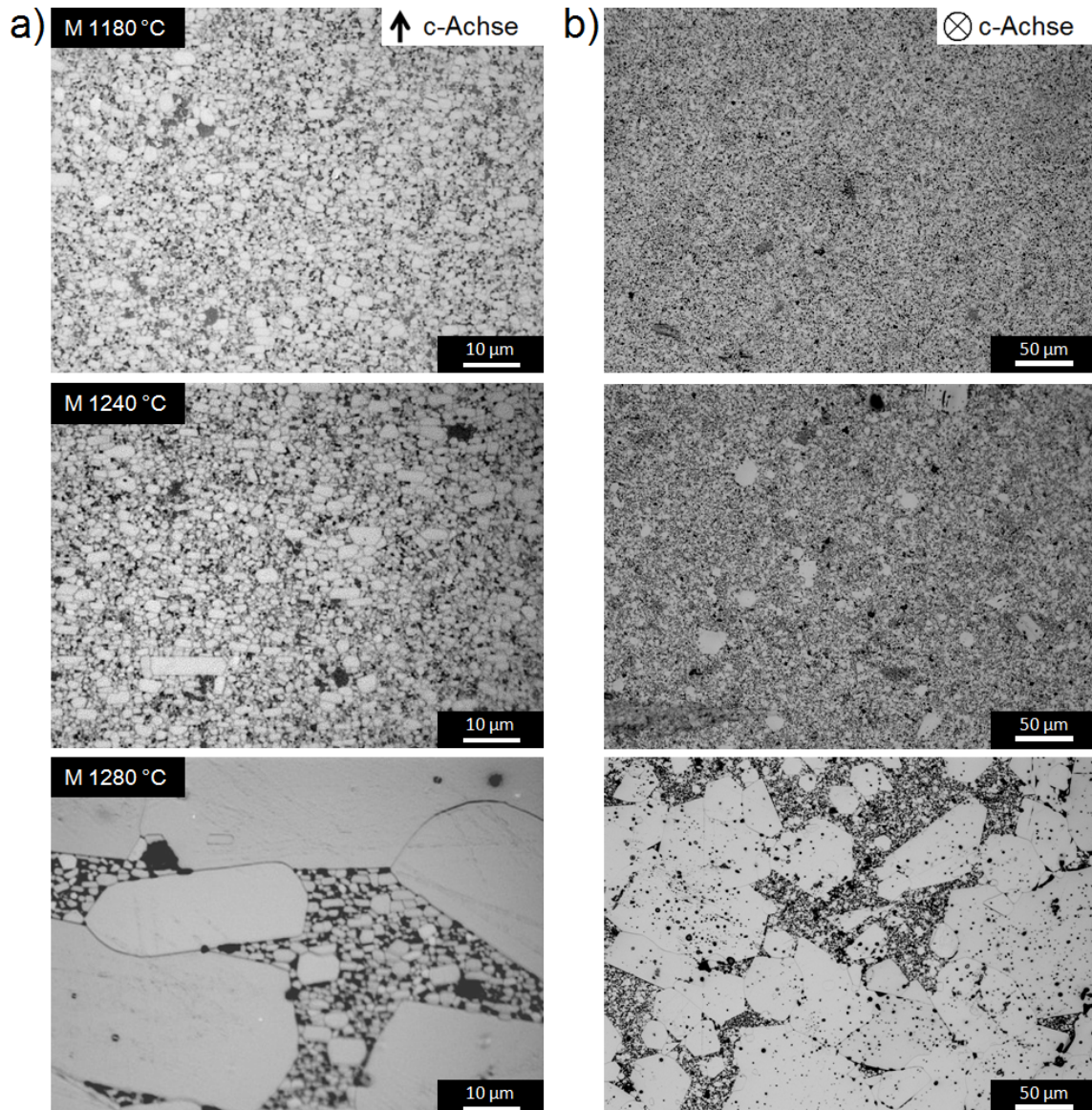


Abb. 5.38: Lichtmikroskopischeaufnahmen der a) Probenquerschliffe und b) Probenaufsicht der drei Proben M 1180 °C, M 1240 °C und M 1280 °C.

tivfeldstärke besteht. Die magnetischen Kennwerte des Ausgangspulvers sind in Kapitel 5.1.5 abgebildet. Da der kritische Eindomänenteilchendurchmesser von Hexaferriten eine Al-Abhängigkeit aufweist, wird für die Auswertung und Diskussion von Eindomänenteilchen die Al-Verteilung der analysierten Bereiche durch EDX-Analysen bestimmt.

Die magnetische Charakterisierung erfolgt direkt in Korrelation mit der Mikrostruktur sowie den Auf- und Ummagnetisierungskurven, dargestellt in Abbildung 5.39. Des Weiteren wird die Neukurve der mittels Gegenfeld (dc-Feld) entmagnetisierten Probe M 1240 °C mithilfe der SQUID-Magnetometrie bestimmt und mit entsprechenden MFM-Messungen verglichen. Zusätzlich erfolgt die Betrachtung der Domänenkonfiguration innerer Hystereseschleifen entlang der dc-Neukurve. Im Vergleich zu M884 konnte die Koerzitivfeldstärke signifikant erhöht werden, allerdings bei gleichzeitigem Rückgang der Remanenzflussdichte, bedingt durch eine geringere geometrische Dichte.

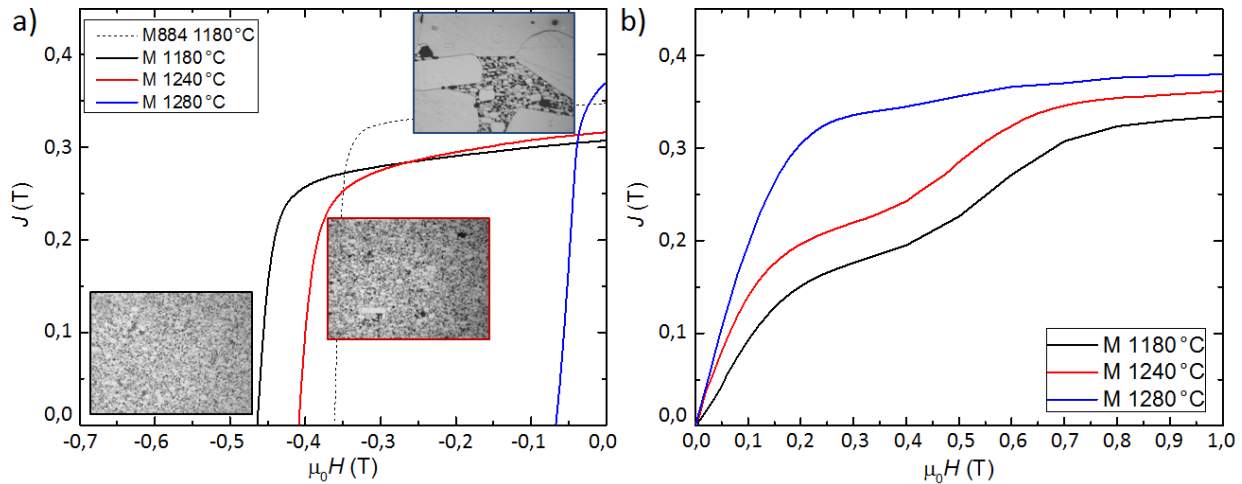


Abb. 5.39: a) Entmagnetisierungskurve und zugehörige Probenquerschliffe von M 1180 °C, M 1240 °C und M 1280 °C. b) Neukurven der drei Proben im äußeren Magnetfeld von 0,0 bis 1 T.

Die Zugabe von 20 wt% $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ führt aufgrund der zuvor beobachteten Verschiebung der Sinteraktivität zu leicht erhöhten Sintertemperaturen, wodurch volllichte ($\rho > 90\%$) Magnete erst durch Sinterung oberhalb von 1220 °C erreicht werden. Jedoch ist bei diesen Temperaturen aufgrund verstärkten Kornwachstums gleichzeitig ein Rückgang der Koerzitivfeldstärke zu beobachten, siehe Abbildung 5.39 a) (blaue und rote Entmagnetisierungskurve).

Dies kann ebenfalls an der Neukurve von Bruchstücken verifiziert werden. Für die in Abbildung 5.39 b) gezeigten Neukurven wurde das magnetische Feld entlang der c-Richtung angelegt. Alle drei Proben zeigen einen steilen Anstieg der Neukurve (hohe Permeabilität) bis ca. 200 mT auf. Dieser ist typisch für Domänenwachstum aus Multidomänenzuständen. Im weiteren Verlauf flacht der Anstieg der Neukurve im Bereich von 200 bis 400 mT für die bei 1180 °C gesinterte Probe stark ab. Oberhalb von 400 mT ist erneut ein stärkerer Anstieg zu beobachten. Die Probe M 1240 °C weist einen ähnlichen Verlauf auf. Aufgrund inhomogener Korngrößen, bedingt durch inhomogenes Kornwachstum, ist der Anteil von Multidomänenteilchen geringfügig erhöht. Die Domänenwände können sich in den Multidomänenteilchen weitestgehend ungehindert bewegen, wodurch eine höhere Polarisierung bei geringeren Feldern < 400 mT erreicht wird. Die Probe M 1280 °C zeigt den bekannten schnellen Anstieg der Neukurve nukleations-dominierten Magnete. Hierbei erfolgt das dynamische Heraustreiben leicht beweglicher Multidomänen in großen Körnern.

5.3.1 Domänenkonfigurationen in feinkristallinem, Al-substituiertem Hexaferrit

In Abbildung 5.40 sind die MFM-Abbildung des thermisch entmagnetisierten Zustands der Probe M 1180 °C sowie eine hochauflösende REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs zu sehen. Zusätzlich wird die Überlagerung 5.40 c) der beiden Abbildungen zur besseren Korrelation zwischen Korngröße und Domänenkonfiguration gezeigt. Der Kontrast ergibt sich aus der Polarisierung von

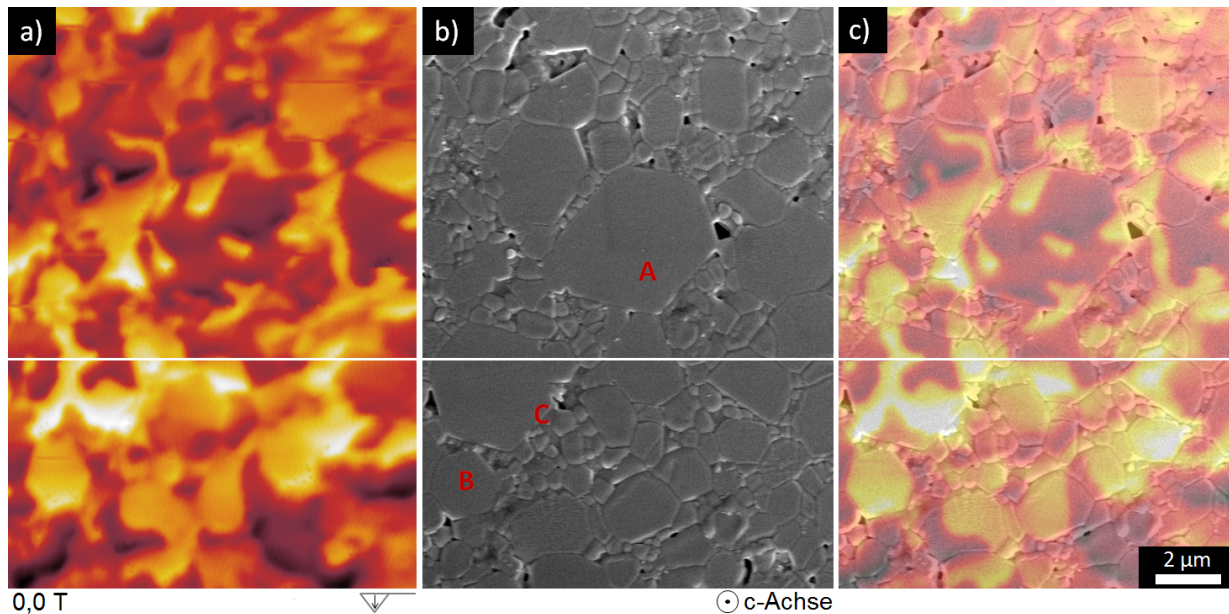


Abb. 5.40: a) MFM-Abbildung der thermisch entmagnetisierten Probe M 1180 °C. b) REM-Aufnahme an gleicher Position. c) Überlagerung der MFM- und REM-Aufnahme zur besseren Korrelation zwischen Domänenkonfiguration und Mikrostruktur. Zusätzlich sind folgend unter jedem MFM-Bild das angelegte Magnetfeld mit Feldrichtung und die Richtung der Spitzenmagnetisierung gezeigt.

MFM-Spitze zu Domäne (dunkler MFM-Kontrast: parallele Ausrichtung; heller MFM-Kontrast: antiparallele Ausrichtung) Aufgrund eines nicht linearen Drifts der Piezoelemente des MFM kommt es zu einer leichten Verzerrung der Domänenabbildung. Zum besseren Vergleich der MFM- und REM-Aufnahmen wurde deshalb das MFM-Bild unterteilt und wurden die beiden Bereiche separat an die REM-Abbildung angepasst. Dabei können drei unterschiedliche Domänenkonfigurationen mit dem Gefüge korreliert werden. Größere Körner weisen Multidomänen auf, exemplarisch ist in Abbildung 5.40 b) ein entsprechendes Korn mit A markiert. Kleinere und mittelgroße Körner zeigen eine uniforme Magnetisierung, beispielsweise das in Abbildung 5.40 b) mit B gekennzeichnete Korn. Zuletzt existieren großflächige Domänen, deren laterale Ausdehnung mehrere Mikrometer beträgt. Dabei erstrecken sich die Domänen sowohl über Körner, die kleiner als der kritische Eindomänenteilhendurchmesser sind, als auch über deutlich größere Körner wie etwa die mit C gekennzeichneten Bereiche in Abbildung 5.40 b) (helle Domäne). Im Gegensatz zu den in feinkristallinen NdFeB-Magneten beobachteten Wechselwirkungsdomänen [21] sind die lateralen Ausdehnungen

der vorliegenden großflächigen Domänenkonfigurationen deutlich geringer. In [113] konnten mittels Laserstrahlverdampfen feinkristalline Hexaferrit-Dünnschichten abgeschieden werden. Diese zeigen für homogene, feinkristalline Körner (50 - 80 nm) Domänen im μm -Bereich auf und lassen ebenfalls auf die Existenz von Wechselwirkungsdomänen schließen. Allerdings ist der eindeutige Nachweis von Wechselwirkungsdomänen in den hier gesinterten Probe durch das inhomogene Gefüge erschwert.

Aufmagnetisierung der feinkristallinen Probe M 1180 °C:

Die MFM-Bilddaten der Aufmagnetisierung der Probe M 1180 °C aus dem thermisch entmagnetisierten Zustand sind in Abbildung 5.41 dargestellt. Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, senkrecht zur Probenoberfläche (entlang der c-Achse), von 0,1 T führt zum Heraustreiben von Domänen. Vorzugsweise wachsen die parallel zum Feld ausgerichteten Domänen (heller Kontrast) auf Kosten der antiparallel ausgerichteten magnetischen Bereiche (dunkler MFM-Kontrast, der MFM-Kontrast ergibt sich aus der Polarisationsrichtung der Spitze zur Polarisationsrichtung der Domäne). Dies erfolgt zunächst in großen Körnern oberhalb des kritischen Eindomänenteilchen-

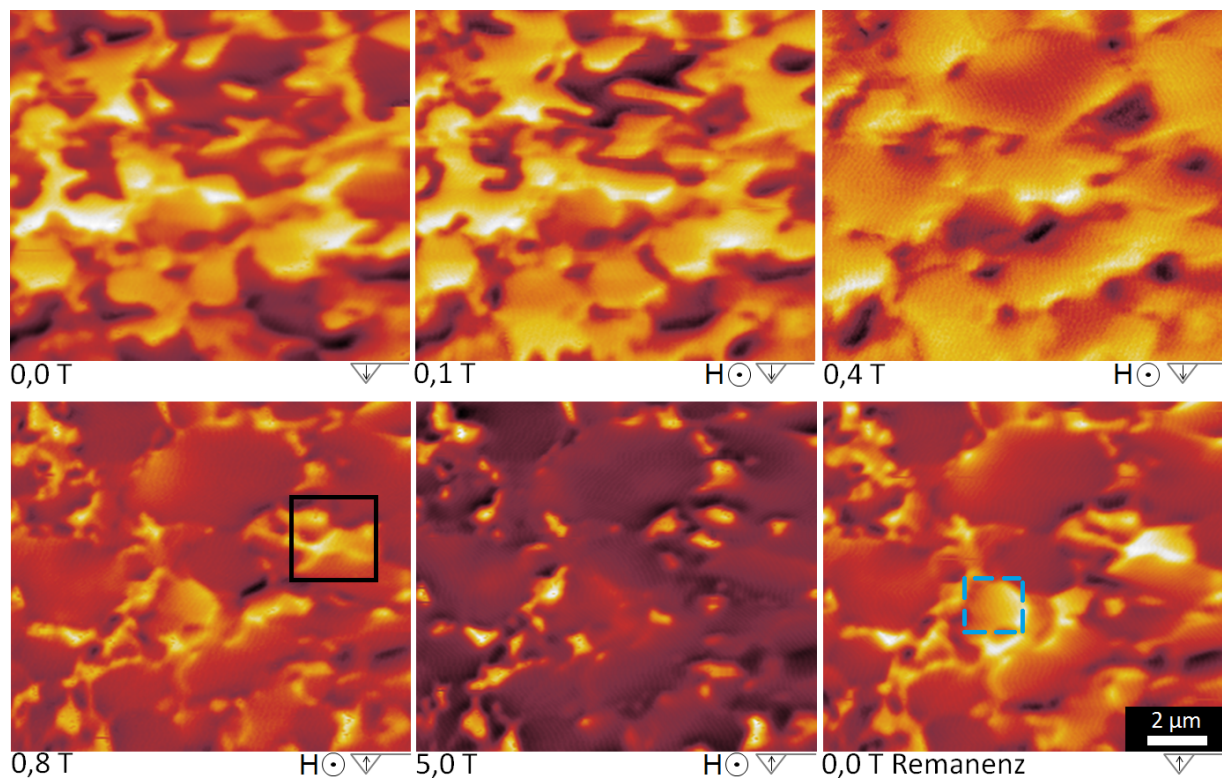


Abb. 5.41: MFM-Aufnahme der Domänenkonfigurationen der Probe M 1180 °C während der Aufmagnetisierung von 0,0 auf 5,0 T und während des anschließenden Abschaltens des äußeren Magnetfeldes. Durch die Ummagnetisierung der Spitze im Feldbereich von 0,5 T erfolgt eine Kontrastinvertierung der MFM-Bilddaten ab 0,8 T.

durchmessers, die eine Multidomänenkonfiguration aufweisen. Zur Verifizierung der Beobachtungen wird in Abbildung 5.42 die Ausbreitung der Domänen durch Erhöhung des äußeren Feldes gezeigt

und mit dem Gefüge überlagert. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch ein äußeres Feld von 0,1 T

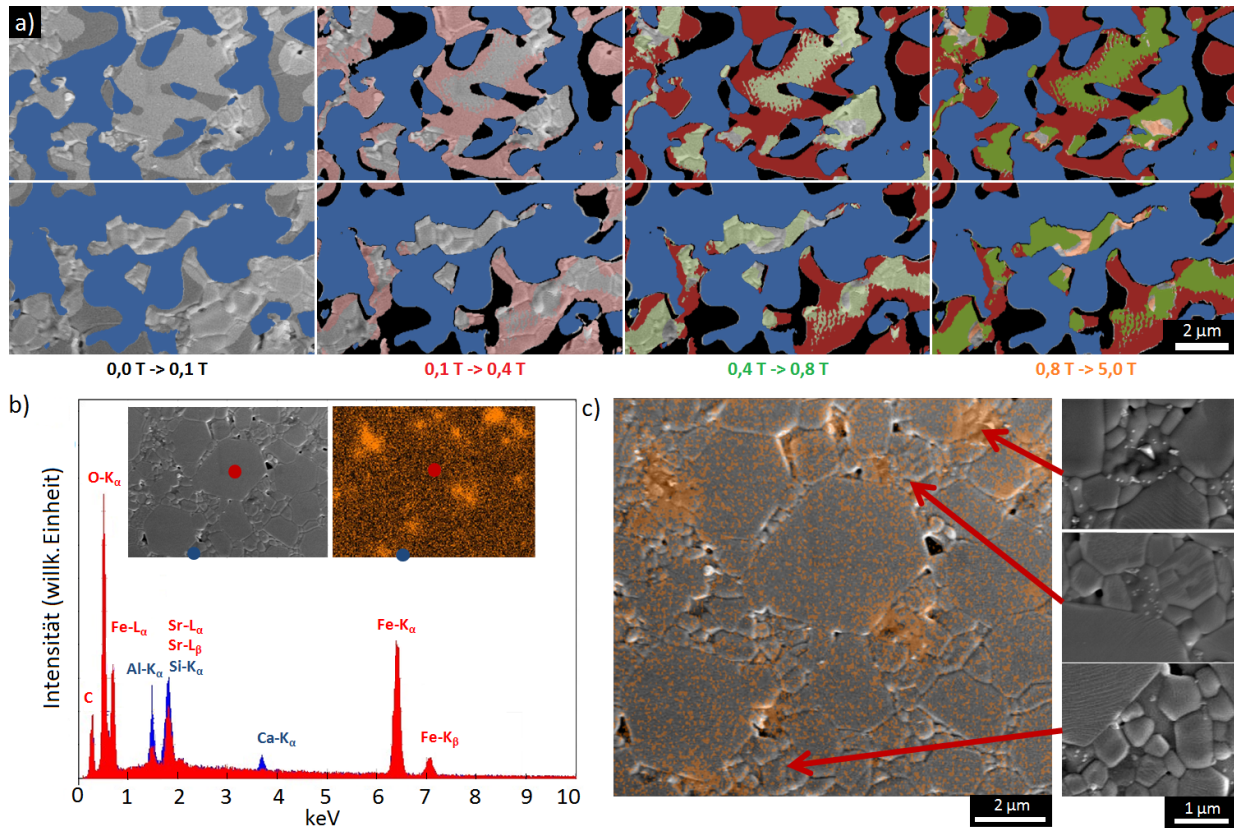


Abb. 5.42: a) Korrelation der Domänenwandverschiebungen während der Aufmagnetisierung mit dem Korngefüge. b) Zwei EDX-Messungen zur Bestimmung der lokalen Al-Verteilung. Das rote EDX-Spektrum zeigt die Punktanalyse für große Kornstrukturen, roter Punkt in REM-Aufnahme, und das blaue EDX-Spektrum die Ergebnisse für feinkristalline Gefügebereiche. Zusätzlich wird das Al-EDX-Mapping dargestellt und in c) mit der Kornstruktur korreliert. Hochauflösende REM-Aufnahmen zeigen, dass in Al-reichen Gefügebereichen feinkristalline Körner $< 1 \mu\text{m}$ existieren.

hauptsächlich die Domänenausbreitung in großen Körnern der Multidomänenbereiche stattfindet (blau: Ausgangsdomänenkonfiguration des thermisch entmagnetisierten Zustands, schwarz: Zunahme der parallelen Domänen durch das Anlegen von 0,1 T). Für erhöhte externe Magnetfelder im Bereich von 0,4 T breiten sich die Multidomänen vorzugsweise in großen Körnern und vereinzelt über feinkristalline Gefügebereiche aus. Eine frühzeitige Aufmagnetisierung von Eindomänenteilchen kann bedingt werden durch Wechselwirkungen mit den angrenzenden Multidomänenkonfigurationen (Streufelder), Wechselwirkungen mit der Spitze und dem magnetischen Einfluss des tiefer liegenden Gefüges. Ursächlich für den leicht verschwommenen MFM-Kontrast bei 0,4 T ist die Instabilität der MFM-Spitze [115]. Diese weist ein Koerzitivfeld von 0,5 T auf, wodurch es für äußere Magnetfelder in diesem Bereich zu Verkipnungen der Spitzenmagnetisierung kommt. Somit wechselwirkt die Spitzenmagnetisierung mit Probenstreufeldkomponenten, die leicht von der z-Komponente abweichen. Die Erhöhung des äußeren Feldes auf 0,8 T bewirkt einen Spitzenflip, wodurch der MFM-Kontrast invertiert wird, dargestellt in Abbildung 5.41. Auf eine Farbinvertie-

rung des MFM-Kontrasts in Abbildung 5.41 wurde aufgrund von Informationsverlusten verzichtet. Die Magnetisierung in Feldrichtung erscheint nun als dunkler MFM-Kontrast (zuvor hell). Im Vergleich zu 0,4 T ist für die weitere Magnetfelderhöhung nur eine geringe Ausbreitung der zuvor dynamisch wachsenden Multidomänen zu beobachten. Die Domänenwände verlaufen dabei überwiegend stabil entlang der Korngrenzen, verifiziert in Abbildung 5.42 a). Hauptsächlich erfolgt die Aufmagnetisierung nun durch spontane Ummagnetisierung von Körnern unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße. Noch anschaulicher wird dieser Aspekt für die Veränderung der Domänenkonfiguration nach dem Anlegen von 5,0 T. Veränderungen treten dabei nur für sehr kleine Körner auf. Exemplarisch kann in Abbildung 5.41 (schwarzes Rechteck, Vergrößerung im Anhang, Abbildung 7.12) ein $2,4 \mu\text{m}^2$ großer Bereich, bestehend aus 6 - 7 Körnern in der Größenordnung von $0,4 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$, identifiziert werden. Die Magnetfelderhöhung von 0,8 auf 5,0 T führt zur spontanen Aufmagnetisierung dieser feinen Körner. Dabei behält mindestens ein Korn ($< 0,6 \mu\text{m}$) die ursprüngliche Magnetisierung bei. Allgemein sollte der Abschnitt oberhalb von 1,0 T von Drehprozessen dominiert werden, wodurch fehlorientierte Bereiche vollständig entlang des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet werden, die allerdings durch MFM-Untersuchungen nur schwer nachzuweisen sind. Der für 5 T weiterhin existierende helle MFM-Kontrast hat zwei Ursachen. Einerseits können ca. 50 % des hellen MFM-Kontrasts der Probenporosität zugeordnet werden, dies entspricht ca. 1 % des gesamten MFM-Kontrasts der 5,0 T Abbildung. Die geringere Wechselwirkung zwischen Spitze und Pore, im Vergleich zum parallelen Probenstreufeld, resultiert in einer geringeren Frequenzverschiebung und somit in einem hellen MFM-Kontrast. Andererseits können 50 % des verbleibenden hellen Kontrastes den bereits beschriebenen sehr feinkristallinen Gefügestrukturen unterhalb des kritischen Eindomänenteilchendurchmessers zugeordnet werden. Diese Bereiche weisen meist verstärkte Al-Anreicherungen auf. Verifiziert werden kann dies durch EDX-Mappings, die in Abbildung 5.42 b) und c) zur Bestätigung mit den hochauflösenden REM-Abbildungen korreliert sind (orange Verteilung entspricht Al-Verteilung). Damit bestätigen sich ebenfalls die zuvor getroffenen Aussagen bezüglich der kornwachstumshemmenden Funktion von Al. Der hellere MFM-Kontrast kann für diese Körner durch eine geringere Sättigungspolarisation Al-reichen Hexaferrits verursacht werden.

Das Abschalten des äußeren Magnetfeldes resultiert in der Ummagnetisierung einzelner Bereiche, die erst zwischen 0,8 T und 5,0 T aufmagnetisiert wurden und überwiegend feinere Körner aufweisen vergleichbares Verhalten zeigt ein $2 \mu\text{m}$ großes Korn im Zentrum der MFM-Aufnahme (5.41, blaues, gestricheltes Rechteck, Vergrößerung im Anhang unter Abbildung 7.13). Ursächlich dafür sind Drehprozesse fehlorientierter Körner.

In Abbildung 5.42 b) wird die EDX-Analyse für zwei unterschiedliche Bereiche gezeigt. Es ist zu sehen, dass Ca-Anreicherungen überwiegend in feinkörnigen Bereichen existieren (blaues EDX-Spektrum, entspricht dem blauen Punkt in der REM-Aufnahme). Größere Körner (rotes EDX-

Spektrum, entspricht dem roten Punkt in der REM-Aufnahme) weisen hingegen kein Ca auf. Somit kann der in Kapitel 2.2.2 beschriebene Korngrenzenmechanismus [53] von Ca bestätigt werden. Zusätzlich ist ein stärkeres Auftreten von Sr (Sr-L_α) zu beobachten, das mit dem erhöhten Si-Anteil (Si-K_α) entlang von Korngrenzen zu erklären ist. Die verwendete EDX-Analyse reicht nicht aus, um die Si- und Sr-Signale getrennt auflösen zu können, wodurch ein erhöhtes Signal gemessen wird [53].

Ummagnetisierung der feinkristallinen Probe M 1180 °C:

In Abbildung 5.43 werden die MFM-Aufnahmen der Ummagnetisierungsserie der Probe M 1180 °C gezeigt. Bis -0,2 T existieren weiterhin die im remanenten Zustand beobachteten Domänenkonfi-

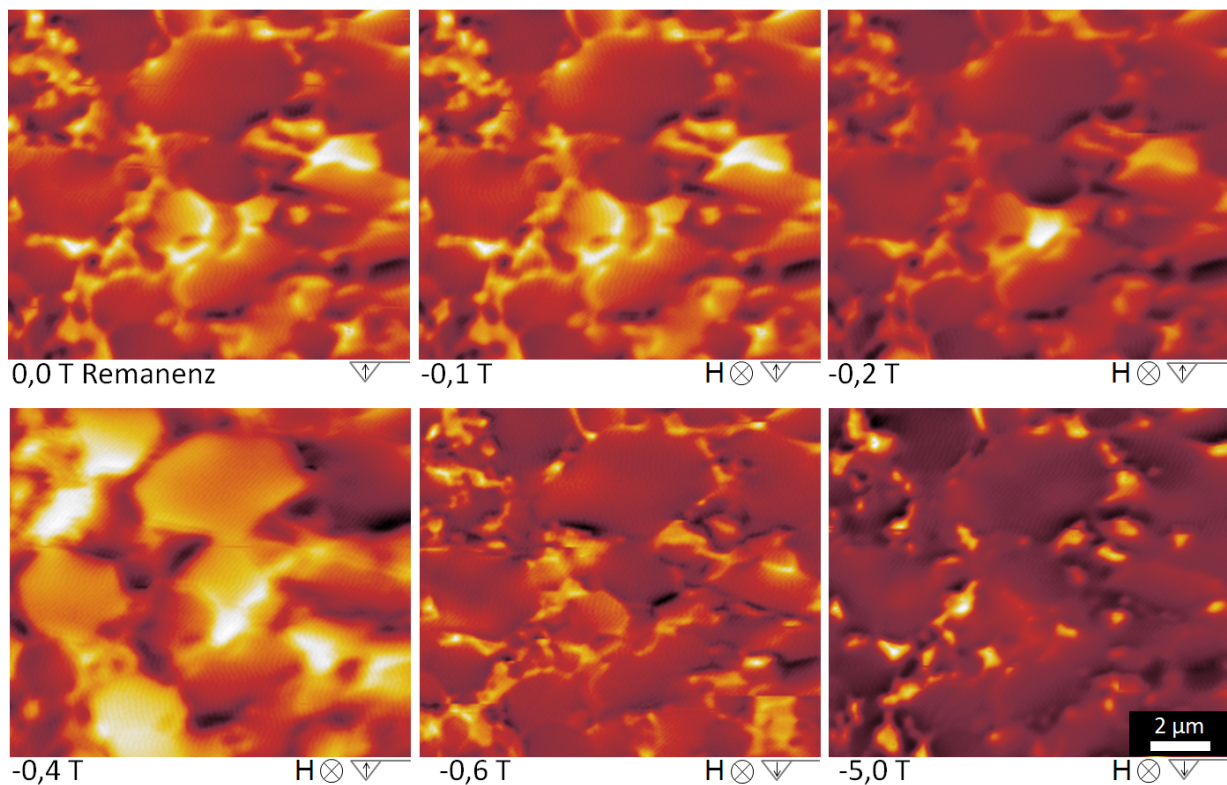


Abb. 5.43: MFM-Aufnahmen der Domänenkonfigurationen der Probe M 1180 °C während der Ummagnetisierung von -0 auf -5,0 T. Durch die Ummagnetisierung der Spitze im Feldbereich von -0,5 T erfolgt erneut eine Kontrastinvertierung der MFM-Bilddaten ab -0,6 T.

gurationen für feinkristalline Körner. Wie bereits diskutiert, besteht die Möglichkeit, dass der MFM-Kontrast durch unterschiedliche Sättigungsmagnetisierungen oder durch Fehlorientierungen begründet ist. Ab -0,2 T ist im mittleren Bildbereich die Ummagnetisierung eines $1,6 \mu\text{m}^2$ großen Bereichs zu beobachten, der aus vier Körnern $< 1,1 \mu\text{m}$ besteht (Vergrößerung im Anhang unter Abbildung 7.13 dargestellt). Der sehr frühe Umschaltprozess des verhältnismäßig feinkristallinen Gefüges scheint durch die angrenzenden hellen Domänen getriggert zu werden. Im Bereich von -0,4 T erfolgt die Nukleation bzw. Ummagnetisierung vorzugsweise von Körnern oberhalb des kritischen Eindomänenteilchendurchmessers. Dabei ist eine uniforme Ummagnetisierung zu beob-

achten, ohne das Auftreten von Multidomänenzuständen in einzelnen Körnern. Die ausgebildeten Domänenkonfigurationen entsprechen überwiegend den Korngrößen und -formen. Wobei die Domänenwände entlang den Korngrenzen verlaufen. An einzelnen Stellen überlagern dabei die Streufelder der angrenzenden Domänen. Weiterhin können Ummagnetisierungsprozesse in feinkristallinen Gefügestrukturen beobachtet werden. Zusätzlich existieren größere Körner, die nicht ummagnetisiert sind. Eine quantitative Korrelation zwischen Nukleationsfeldern und Korngrößen ist aus den abgebildeten MFM-Aufnahmen nicht möglich. Hierfür wären eine verbesserte Statistik von Körnern und kleinere Feldintervalle notwendig. Besonders deutlich wird die uniforme Ummagnetisierung einzelner Körner für äußere Magnetfelder oberhalb von -0,6 T. Die uniformen Eindomänen entsprechen zum Großteil genau den Körnern des darunter liegenden Gefüges. Aufgrund der erneuten 180 °-Drehung der Spitzenmagnetisierung oberhalb von -0,5 T erscheinen die ummagnetisierten Bereiche in einem dunklen MFM-Kontrast. Der gesättigte Zustand kann für -5,0 T reproduziert werden.

Bestimmung der Probenpolarisation von M 1180 °C aus MFM-Bilddaten:

In [21] wird gezeigt, wie aus dem MFM-Bildkontrast auf die Probenpolarisation geschlossen werden kann. Demnach werden die MFM-Bilddaten in ein Schwarz-Weiß-Bild (Gesamtfläche A_{gesamt}) transformiert und der weiße (A_w) und schwarze Flächenanteil (A_s) bestimmt. Anschließend wird die Polarisation J_{MFM} nach:

$$J_{MFM} = \frac{A_w - A_s}{A_{gesamt}} J_s \quad (5.1)$$

berechnet. Dabei werden im Folgenden für die Sättigungspolarisation J_s die durch SQUID-Magnetometrie ermittelten Werte verwendet. Die softwareunterstützte Auswertung erfolgt mit dem frei verfügbaren Bildbearbeitungsprogramm ImageJ. Die berechneten Polarisationen J_{MFM} der MFM-Bilddaten sind in Abbildung 5.44 mit der Neu- und Ummagnetisierungskurve der SQUID-Magnetometrie korreliert. Es zeigt sich, dass - trotz diverser Wechselwirkungen zwischen Spitzenmagnetisierung, Probenstreufeld und den magnetischen Streufeldern untereinander - die Polarisationen aus den lokalen MFM-Daten der Oberfläche für Auf- und Ummagnetisierung gut mit den globalen magnetischen Kennwerten der Volumenprobe korreliert werden können. Im Bereich der Koerzitivfeldstärke der MFM-Spitze kommt es aufgrund der bereits angesprochenen Instabilität bzw. Verkipfung der Spitzenmagnetisierung zu stärkeren Abweichungen.

Für die Neukurve zeigt sich zunächst global ein steiler Anstieg der Neukurve (hohe Permeabilität) bis 0,2 T. Dieser kann durch die MFM-Aufnahmen der Multidomänenausbreitung in vorzugsweise grobkristallinen Bereichen zugeordnet werden. Die Eindomänenzustände in feinkristallinen Körnern weisen eine stabile Domänenkonfiguration auf. Die anschließende Aufmagnetisierung bis 0,4 T ist davon geprägt, dass sich die großflächigen Domänen komplett in den grobkristallinen Be-

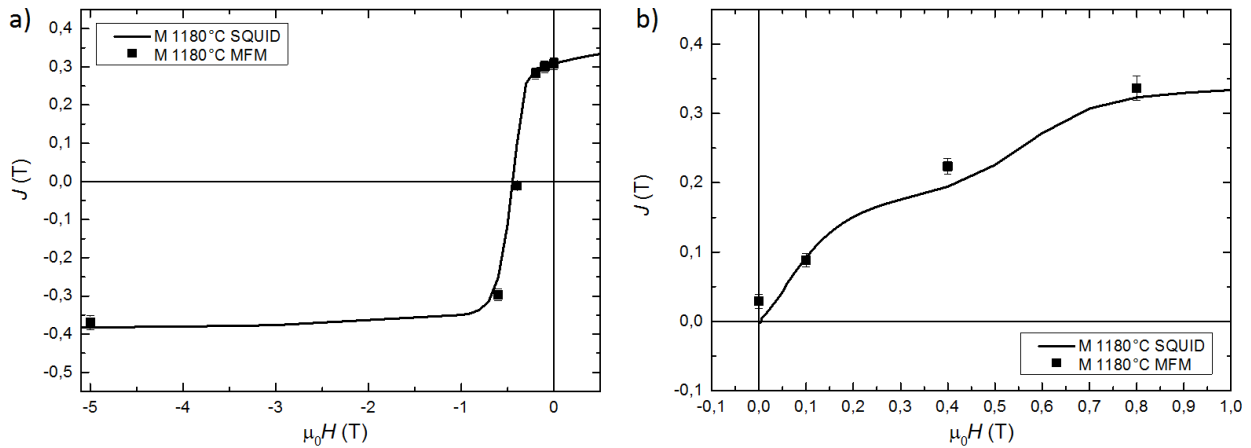


Abb. 5.44: Verlauf der globalen Polarisation während der a) Ummagnetisierung und b) Aufmagnetisierung (SQUID-Messungen) in Korrelation zu den lokalen Polarisationen, bestimmt aus dem MFM-Kontrast an der Oberfläche von Probe M 1180 °C.

reichen ausbreiten und teilweise die angrenzenden feinkristallinen Bereiche aufmagnetisieren. Für die Eindomänenbereiche unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße sind stärkere Magnetfelder notwendig, um eine Aufmagnetisierung dieser Körner zu erreichen. Nach dem Erreichen eines bestimmten Nukleationsfeldes erfolgt ebenfalls die spontane Aufmagnetisierung dieser feinkristallinen Bereiche, womit der zweite steilere Anstieg der Neukurve oberhalb von 0,5 T zu erklären ist.

Gegenüber vergleichbaren MFM-Studien an NdFeB-Magneten [28,116] stimmen die Remanenz und Polarisationen der Ummagnetisierung aus MFM-Daten des Hexaferrits qualitativ und quantitativ mit den globalen Polarisationen des Volumenmaterials überein. Da die magnetische Härtung des Hexaferriten unabhängiger von Grenzphasen ist, können bei der Ummagnetisierung im Gegenfeld auch an der Oberfläche noch stabile Domänenkonfigurationen beobachtet werden. Des Weiteren ist die Polarisation der Domänen deutlich geringer als für NdFeB, wodurch die Streufeldwechselwirkung untereinander schwächer ist und eine verstärkte Selbstentmagnetisierung über Multidomänen an der Probenoberfläche zur Energieminimierung im remanenten Zustand für das untersuchte feinkristalline Gefüge nicht beobachtet wird.

5.3.2 Domänenkonfigurationen in grobkristallinem, Al-substituiertem Hexaferrit

Im folgenden Abschnitt wird die grobkristalline Probe M 1240 °C bezüglich der Domänenkonfiguration fein- und grobkristalliner Körner an der Probenoberfläche studiert. Dabei wird vor allem auf signifikante Unterschiede im Vergleich zur Probe M 1180 °C eingegangen. Erneut wird in Abbildung 5.45 die Überlagerung von MFM-Kontrast und hochauflösender REM-Aufnahme des untersuchten Probenbereichs gezeigt. Dabei können die Domänenkonfigurationen der feinkristallinen

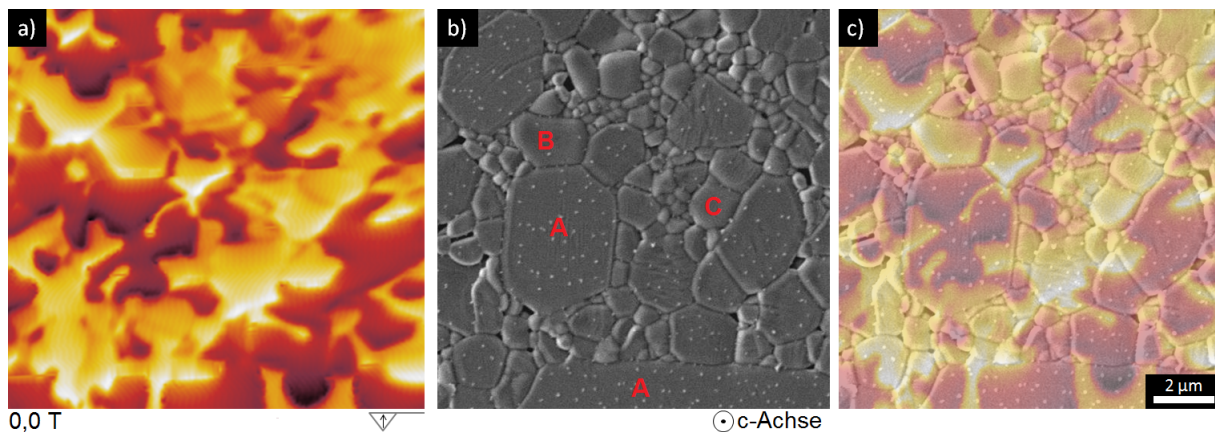


Abb. 5.45: a) MFM-Abbildung der thermisch entmagnetisierten Probe M 1240 °C. b) REM-Abbildung an gleicher Position, die weißen Punkte wurden durch das thermische Ätzen induziert. c) Überlagerung der MFM- und REM-Aufnahme zur besseren Korrelation der Domänenkonfiguration mit der Mikrostruktur.

Probe M 1180 °C bestätigt werden. Für größere Körner A zeigen sich ebenfalls Multidomänenstrukturen; kleinere Körner B weisen vorzugsweise eindomänige Magnetisierungen auf, die durch Streufeldsuperpositionen mit angrenzenden Domänen überlagern und somit als großflächige Wechselwirkungsdomänen C erscheinen (Vergrößerung im Anhang unter Abbildung 7.14 gezeigt). Für $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Dünnschichtsysteme (Herstellung mittels Laserstrahlverdampfen) [113] konnten bereits langreichweitige Domänenkonfigurationen im Mikrometerbereich von stark gekoppelten Körnern (Korngrößen: 50 - 80 nm) nachgewiesen werden. In gesinterten Proben ist das Gefüge deutlich inhomogener, allerdings zeigen sich auch hier im feinkristallinen Bereich stark gekoppelte Domänenkonfigurationen der nanokristallinen Körner.

Im unteren Bildbereich ist ein Korn A zu beobachten, dessen laterale Ausdehnung ca. 18 µm beträgt und dessen thermisch entmagnetisierter Zustand Multidomänen aufweist. Dieses grobkristalline Korn soll im weiteren Verlauf bei der Ummagnetisierung und späteren dc-Entmagnetisierung mit anschließender Aufmagnetisierung gesondert studiert werden.

Aufmagnetisierung der grobkristallinen Probe M 1240 °C:

Ein Vorteil der Aufmagnetisierungsserie der Probe M 1240 °C aus dem thermisch entmagnetisierten Zustand ist, dass die MFM-Spitze bereits in Magnetfeldrichtung ausgerichtet ist und kein

Spitzenflipp erfolgt. Aufgrund der parallelen Ausrichtung von Spitze und äußerem Magnetfeld kann für die Aufmagnetisierung der Probe M 1240 °C die Ausbreitung der dunklen - ebenfalls parallel ausgerichteten - Domänen (dunkler MFM-Kontrast) beobachtet werden. Die zugehörigen MFM-Bilddaten werden in Abbildung 5.46 gezeigt. Wiederum zeigt sich, dass durch das Anlegen von

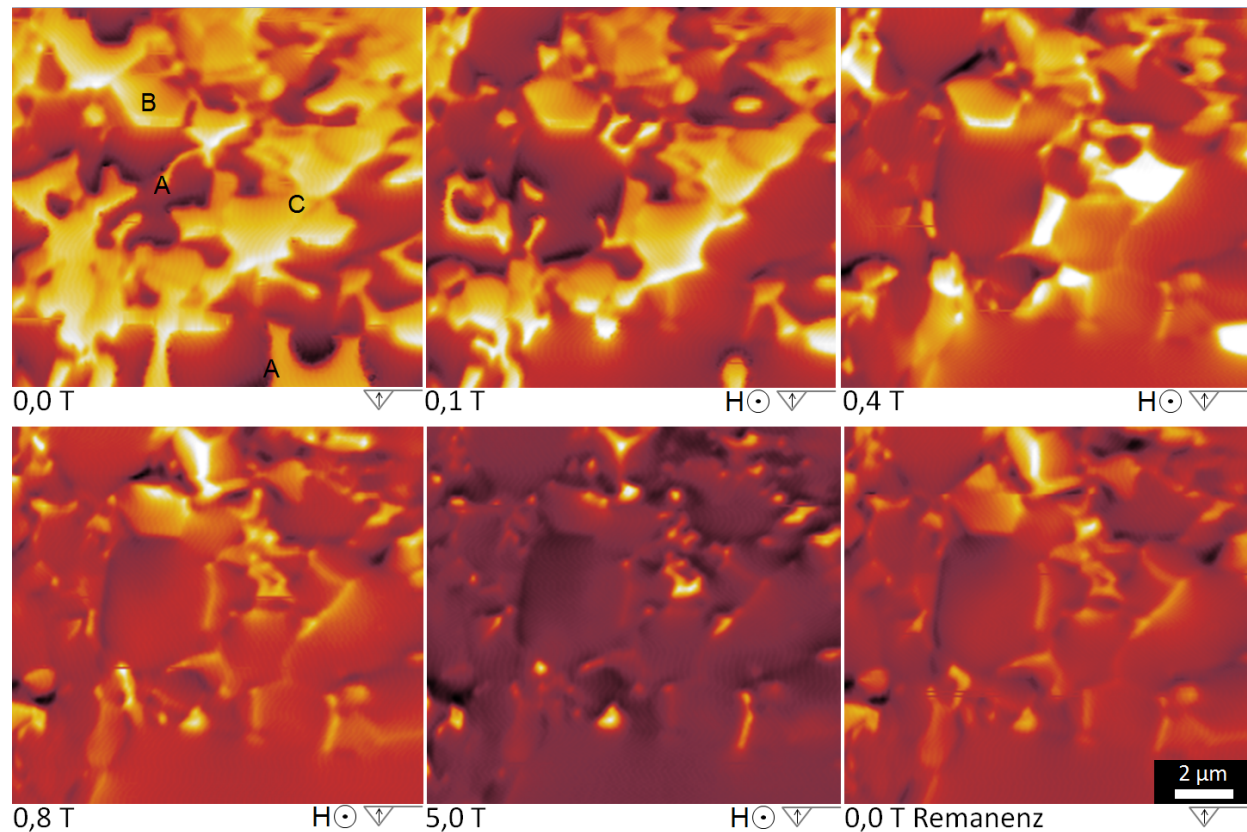


Abb. 5.46: MFM-Aufnahme der Domänenkonfigurationen der Probe M 1240 °C während der Aufmagnetisierung von 0,0 auf 5,0 T und während des anschließenden Abschaltens des äußeren Magnetfeldes. Aufgrund der vorherigen Aufmagnetisierung der Spitze in Feldrichtung erfolgt keine Kontrastinvertierung der MFM-Bilddaten ab 0,5 T.

0,1 T die parallel zum Feld magnetisierten Domänen auf Kosten der antiparallel magnetisierter Bereiche wachsen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass das Heraustreiben der ungünstigen Domänen für 0,1 T noch nicht abgeschlossen ist (helle Domänen in Korn A). Gleichzeitig kommt es vereinzelt zur spontanen Aufmagnetisierung zuvor eindomäniger Bereiche $< 2 \mu\text{m}$. Dabei können abermals Wechselwirkungen mit angrenzenden Domänen und Selbstentmagnetisierungen an der Probenoberfläche in einer frühzeitigen Aufmagnetisierung resultieren. Die weitere Erhöhung des äußeren Magnetfeldes auf 0,4 T zeigt das vollständige Heraustreiben der Multidomänen in größeren Körnern. Antiparallele Magnetisierungen existieren weiterhin, vorzugsweise in feinkristallinen Bereichen bis $2 \mu\text{m}$. Veranschaulicht werden kann diese durch die in Abbildung 5.47 a) gezeigte Entwicklung der Domänenkonfiguration bezüglich des darunter liegenden Gefüges. Die weiterhin hell/grau erscheinenden Gefügebereiche entsprechen den antiparallel magnetisierten Körnern (blau: Ausgangsdomänenkonfiguration des thermisch entmagnetisierten Zustands, schwarz: Zunahme der

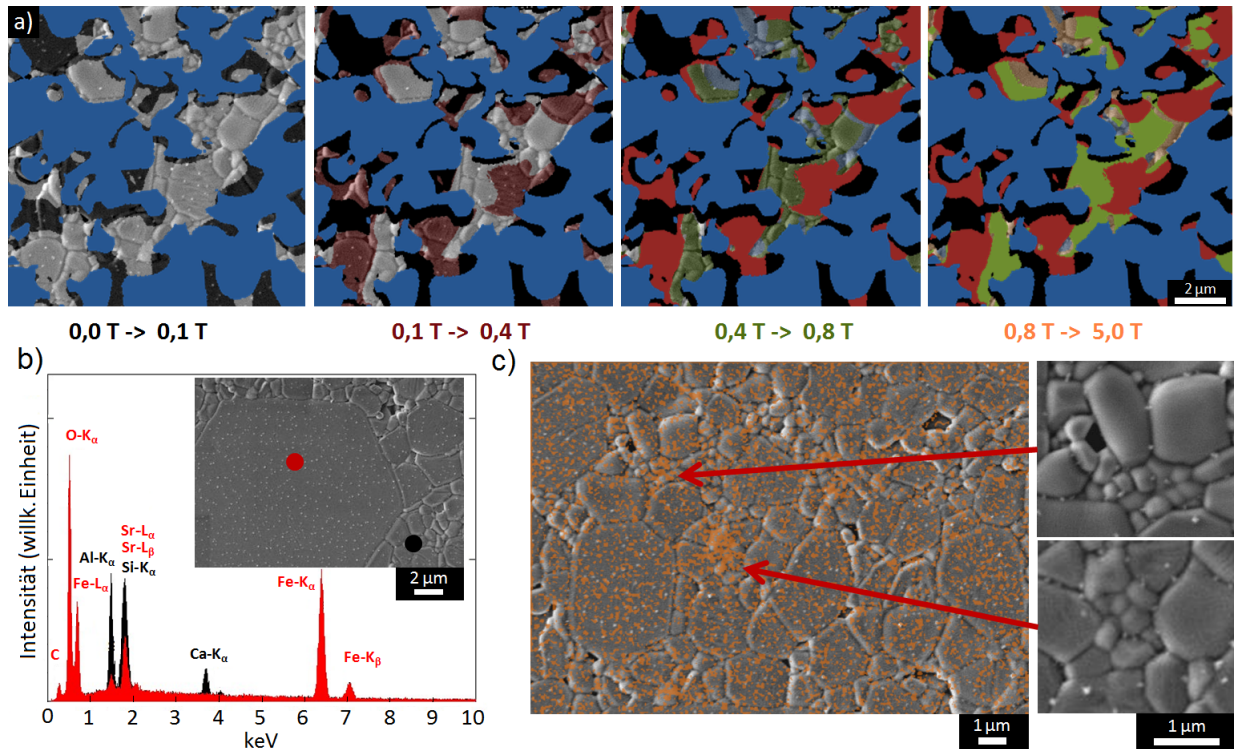


Abb. 5.47: a) Korrelation der Domänenwandverschiebungen während der Aufmagnetisierung mit dem Korngefüge der Probe M 1240 °C. b) Zwei EDX-Messungen zur Bestimmung der lokalen Al-Verteilung. Das rote EDX-Spektrum zeigt die Punktanalyse für große Kornstrukturen, der rote Punkt in REM-Aufnahme, das schwarze EDX-Spektrum die Ergebnisse für feinkristalline Gefügebereiche. Zusätzlich ist das Al-EDX-Mapping in c) mit der Kornstruktur korreliert und sind hochauflösende REM-Aufnahmen der Al-reichen, feinkristallinen Körner abgebildet.

parallelen Domänen durch das Anlegen von 0,1 T). Der transparente (wein-)rote Bereich gleicht der von 0,1 auf 0,4 T ausgebreiteten parallelen Domäne in vorzugsweise größeren Körnern. Die undurchsichtigen Farbbereiche entsprechen der parallel ausgerichteten Domänenkonfiguration bzw. -veränderung der vorherigen MFM-Feldmessungen. Ein Großteil der feinkristallinen Körner wird durch die Magnetfelderhöhung auf 0,8 T aufmagnetisiert. Oberhalb von 0,8 T erfolgen die spontane Aufmagnetisierung der verbliebenen antiparallel ausgerichteten Domänen und Drehprozesse der Magnetisierung fehlorientierter Körner. Für die bei 5,0 T weiterhin hell erscheinenden Bereiche lassen sich mithilfe von EDX-Messungen erneut Al-Anreicherungen bestätigen, gezeigt in Abbildung 5.47 c). Somit ist wiederum von einer geringeren Sättigungsmagnetisierung auszugehen. Die signifikanten Al-Anreicherungen lassen auf die weitere Koexistenz der hochkoerzitiven Hexaferritphase und von M884 schließen. Ebenfalls können wie für die Probe M 1180 °C lokale Ca-Anreicherungen in vor allem feinkristallinen Bereichen detektiert werden.

Ummagnetisierung der grobkristallinen Probe M 1240 °C:

In Abbildung 5.48 wird die Domänenkonfiguration während der Ummagnetisierung gezeigt. Das

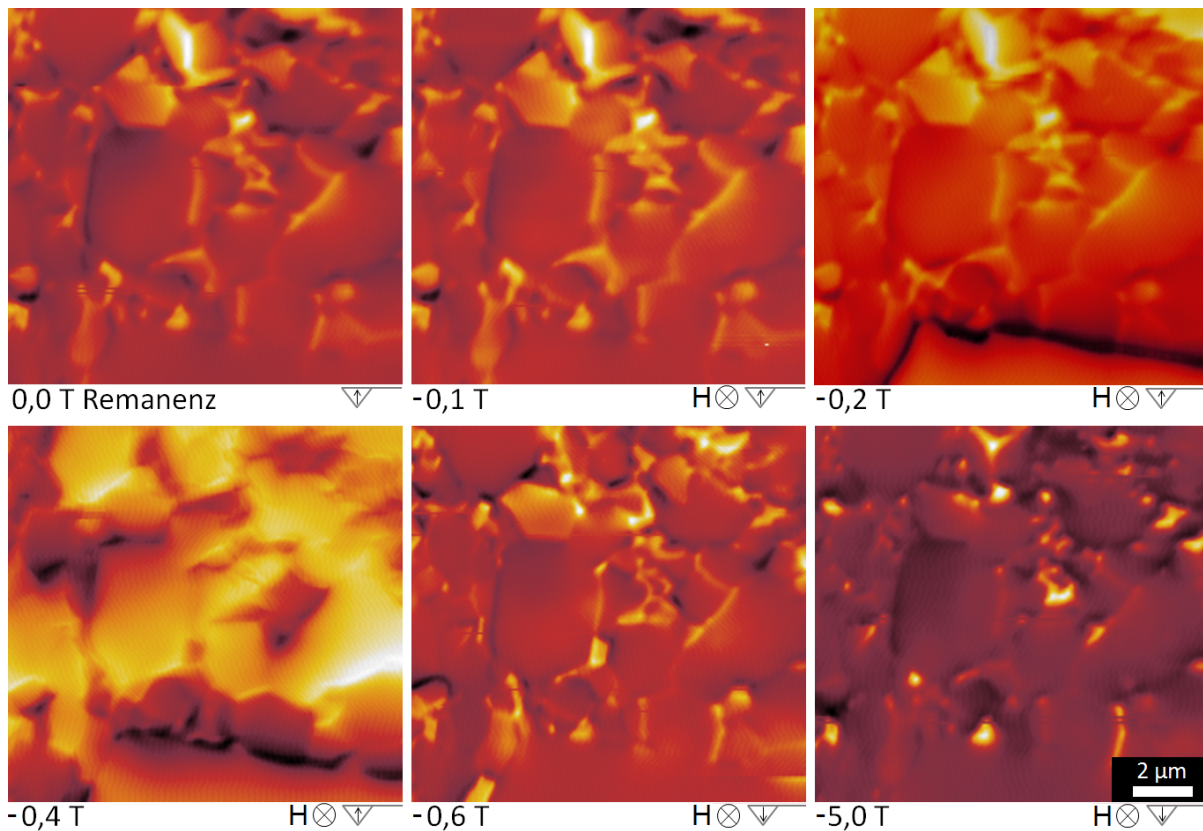


Abb. 5.48: MFM-Abbildungen der Domänenkonfigurationen feinkristalliner Bereiche der Probe M 1240 °C während der Ummagnetisierung. Durch die Ummagnetisierung der Spitze erfolgt eine Kontrastinvertierung der MFM-Bilddaten ab -0,6 T.

Umschaltverhalten der Probe M 1240 °C wird an zwei unterschiedlichen Probenstellen studiert. Für feinkristallines Gefüge kann das prinzipielle Verhalten der Probe M 1180 °C bestätigt werden. So erfolgt im remanenten Zustand die Ummagnetisierung einzelner kleinerer Körner, die zuvor im 5,0 T Magnetfeld vollständig aufmagnetisieren und einen hohen Al-Gehalt sowie eine mögliche Fehlorientierung aufweisen. Die anschließende Erhöhung des äußeren Magnetfeldes führt bis -0,2 T zu keiner signifikanten Veränderung der einzelnen Kornmagnetisierungen. Allerdings ist zu erkennen, dass der MFM-Kontrast heller erscheint. Eine Ursache dafür können erste Ummagnetisierungen in größeren Körnern sowohl in der unmittelbaren Umgebung als auch des tiefer liegenden Gefüges sein, deren Streufelder den MFM-Kontrast beeinflussen. Bereits für -0,4 T ist die spontane Ummagnetisierung großer Körner zu beobachten. Hingegen erfolgt die Nukleation von Körnern unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße erst oberhalb von -0,4 beziehungsweise -0,6 T. Wiederum setzt, wie zu erwarten, die Spitzenummagnetisierung im Bereich von -0,5 T ein, die in einer Kontrastinvertierung der MFM-Aufnahme resultiert. Für das maximale Magnetfeld von -5,0 T kann der aufmagnetisierte Zustand reproduziert werden.

Ummagnetisierung großer Körner der Probe M 1240 °C:

Im Folgenden wird die Domänenkonfiguration des am unteren Bildrand erscheinenden Korns während der Ummagnetisierung genauer analysiert. Die Ummagnetisierung erfolgt, nach Aufmagnetisierung im positiven äußeren Magnetfeld, in negativer Feldrichtung und ist in Abbildung 5.49 dargestellt. Es zeigt sich bis -0,1 T eine stabile eindomänige Magnetisierung. Die Ummagnetisie-

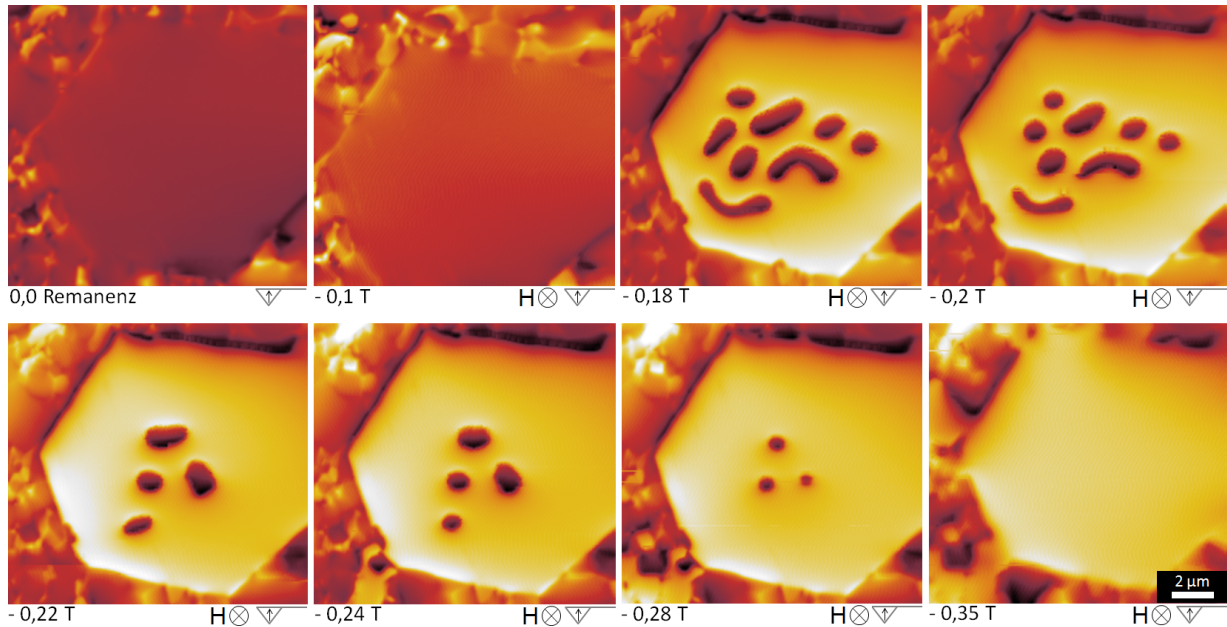


Abb. 5.49: MFM-Abbildungen der Domänenkonfigurationen grobkristalliner Körner der Probe M 1240 °C während der Ummagnetisierung von 0,0 auf -0,35 T.

ung setzt im Bereich von -0,18 T ein und erfolgt über die Ausbildung von Multidomänen und deren Ausbreitung. Dabei fällt auf, dass die dunklen Domänenstrukturen an lokalen Zentren fixiert sind. Das Wachsen der hellen Domäne führt zunächst zu länglichen, dunklen Domänenkonfigurationen, die durch Erhöhung des Magnetfeldes kreisförmige Domänen bilden. Der Durchmesser der kreisförmigen Domänen verringert sich durch die weitere Magnetfelderhöhung kontinuierlich. Die vollständige Ummagnetisierung ist im Bereich von -0,35 T abgeschlossen. Das frühzeitige Umschalten und Ausbreiten von Multidomänen an der Oberfläche durch Streu- und Entmagnetisierungsfelder deckt sich mit Studien von Maki *et al.* an NdFeB [117]. Im Inneren eines Volumenmagnets ist dieser Effekt nicht zu beobachten [117, 118]. Ferner kann in der unteren linken Bildecke die spontane Nukleation feiner Körner in einem geringen Magnetfeldintervall beobachtet werden.

Bestimmung der Probenpolarisation von M 1240 °C aus MFM-Bilddaten:

Für die Neukurve zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der lokalen Polarisation an der Probenoberfläche mit der globalen Polarisation, bestimmt durch die SQUID-Magnetometrie. Der Vergleich der Polarisationen wird in Abbildung 5.50 gezeigt. Der steile Anstieg der Neukurve bis 0,1 T kann erneut dem Heraustreiben von Domänen in Multidomänenbereichen zugeordnet werden. Aufgrund des höheren Anteils von Körnern, deren Größe deutlich den kritischen Eindomänenteilchen-

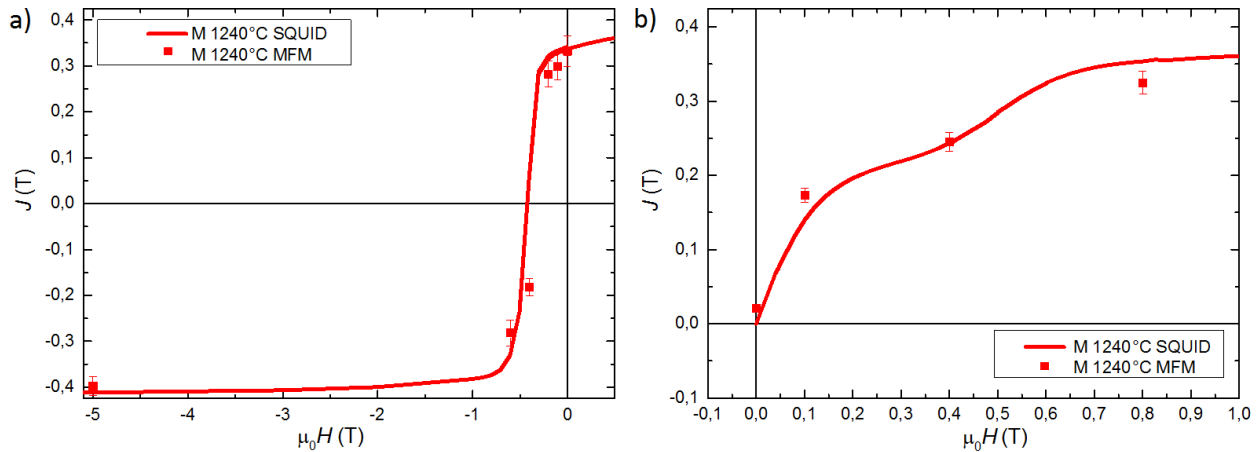


Abb. 5.50: Verlauf der globalen Polarisation während der a) Ummagnetisierung und b) Aufmagnetisierung (SQUID-Messungen) in Korrelation mit den lokalen Polarisationen, bestimmt aus dem MFM-Kontrast an der Oberfläche der Probe M 1240 °C.

durchmesser überschreiten, zeigt sich ein steilerer Anstieg im Vergleich zur Probe M 1180 °C. Ein hoher Anteil von Körnern bis 2 μm weist eine stabile uniforme Magnetisierung auf. Bis 0,4 T erfolgt die Aufmagnetisierung durch die Domänenwandverschiebungen der Multidomänenzustände, dazu zeigt sich die spontane Aufmagnetisierung erster kleinerer Körner. Das angelegte Magnetfeld reicht allerdings noch nicht aus, um die deutlich kleineren Körner aufzumagnetisieren, womit der flachere Neukurvenverlauf zwischen 0,15 und 0,4 T erklärt werden kann. Höhere Magnetfelder führen anschließend zur Aufmagnetisierung der kleineren Körner und zum erneut stärkeren Anstieg der Neukurve ab 0,4 T. Die nach 0,8 T weiterhin nicht aufmagnetisierten Körner am oberen Bildrand führen zur verringerten Polarisation in Abbildung 5.50 b) und werden vollständig bei 5,0 T aufmagnetisiert. Allerdings kann an den Korngrenzen und im angrenzenden feinkristallinen Gefüge weiterhin ein heller MFM-Kontrast, aufgrund der geringeren Sättigungspolarisation der Al-substituierten Phase, beobachtet werden. Nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes zeigt sich genau in diesen Körnern, bedingt durch Fehlorientierungen, eine frühzeitige Ummagnetisierung, die zu einer verringerten Remanenzflussdichte im Vergleich zur globalen Remanenzflussdichte führt. Die weitere Ummagnetisierung bis -0,2 T ergibt eine leichte Abnahme der Polarisation an der Probenoberfläche. Die eigentliche Ummagnetisierung an der Oberfläche erfolgt für große Körner bis -0,4 T und für kleinere Körner oberhalb von -0,4 T. Die Polarisationen an der Oberfläche weichen trotz des kaskadenartigen Umschaltens nur leicht von der global bestimmten Polarisation ab. Das Umschaltverhalten in diesem Magnetfeldbereich entspricht offensichtlich dem eigentlichen Mechanismus der globalen Probe und lässt in Kombination mit dem Neukurvenverlauf auf einen nukleations-dominierten Härtungsmechanismus schließen. Für Körner unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße geht dieser in eine kaskadenartige, spontane Ummagnetisierung der Eindomänenbereiche über. Ein hoher Anteil von Körnern deutlich oberhalb des kritischen Eindomänenbereichs würde bei der gezeigten Ummagnetisierung über Multidomänen eine frühzeitigere Entmagnetisierung zeigen und in geringeren Koerzitivfeldstärken resultieren.

Domänenkonfigurationen in der grobkristallinen Probe M 1280 °C:

In Abbildung 5.51 b) wird das Gefüge (Probenaufsicht) der Probe M 1280 °C durch lichtmikroskopische Aufnahmen gezeigt. Wie bereits analysiert, existieren für die Probe M 1280 °C sehr große

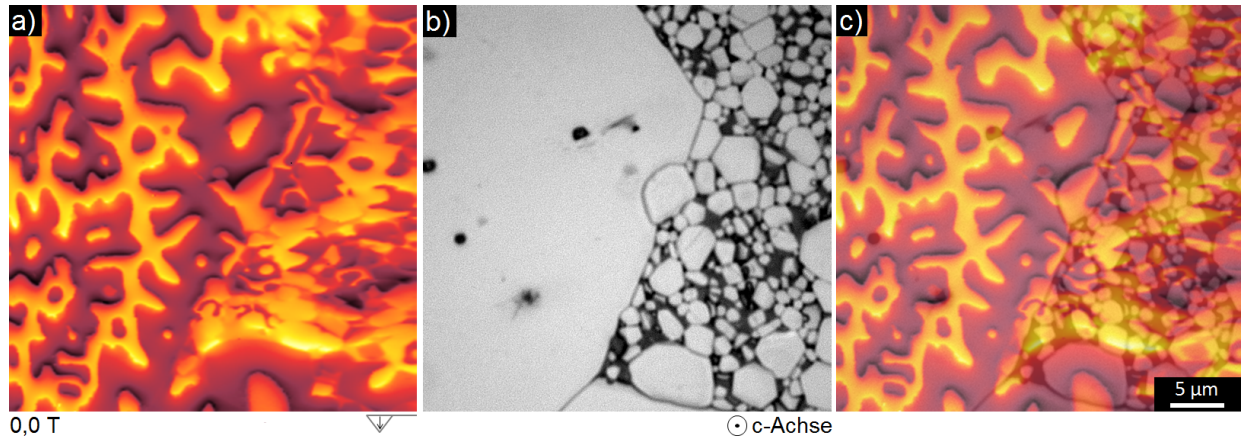


Abb. 5.51: a) MFM-Aufnahme der Domänenkonfiguration im thermisch entmagnetisierten Zustand der Probe M 1280 °C. b) Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges an der untersuchten Position. c) Überlagerung der Abbildungen a) und b).

Körner $> 100 \mu\text{m}$. Zwischen den großen Körnern bestehen feinkristalline Bereiche. Die MFM-Bilddaten in Abbildung 5.51 a) bestätigen die zuvor beobachteten Phänomene. Die feinkristallinen Körner weisen teilweise eine uniforme Magnetisierung auf; dahingegen zeigen sich für größere Körner vielfältige Multidomänenzustände, linker Bildbereich in Abbildung 5.51 a). Wie bereits für die Proben M 1180 °C und M 1240 °C analysiert, findet für externe Magnetfelder bis 0,2 T das Heraustreiben der Multidomänen in größeren Körnern statt. Da der Anteil von Multidomänenzuständen für die Probe M 1280 °C deutlich erhöht ist, erfolgt in diesem Magnetfeldbereich bereits eine starke Ausbreitung der parallel ausgerichteten, leicht beweglichen Multidomänen, womit der sehr steile Anstieg der Neukurve (Abbildung 5.39) bis 0,2 T erklärt werden kann. Anschließend setzen die Aufmagnetisierung für feinere Körner und bei höheren Magnetfeldern verstärkt Drehprozesse ein. Im magnetischen Gegenfeld führt die frühzeitige Ausbreitung eines Nukleationskeimes zur schlagartigen Ummagnetisierung dieser großen Körner, worin eine geringe Koerzitivfeldstärke von 70 mT resultiert. Vergleichbare großflächige Multidomänenzustände konnten in [119] für $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nachgewiesen werden. Sternförmige Domänenkonfigurationen wie sie in [28] für einen $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Kristall (remanenter Zustand) gezeigt sind, können für das stark inhomogene Gefüge nicht nachgewiesen werden. In sehr großen Körnern konnten im thermisch entmagnetisierten Zustand vereinzelte sternförmige Domänen beobachtet werden. Allerdings ist auch zu erwarten, dass im Vergleich zum Einkristall, sich größere Körner bzw. Domänen in der vorliegenden permanentmagnetischen Probe im remanenten Zustand verhältnismäßig stabil verhalten und nicht in Multidomänenzustände übergehen.

Die Bedeutung dieser Multidomänen für den Neukurvenverlauf aus dem dc-entmagnetisierten Zustand wird im folgenden Kapitel analysiert.

5.3.3 dc-Entmagnetisierung und Aufmagnetisierung fein- und grobkristalliner Al-substituierter Hexaferriite

Die Bestimmung des dc-Entmagnetisierungsfeldes erfolgt iterativ im SQUID-Magnetometer, nach [21]. Dafür wird die Probe im SQUID-Magnetometer aufmagnetisiert (vollständig parallele Ausrichtung), dann im Gegenfeld entmagnetisiert und anschließend die Restmagnetisierung (0,0 T äußeres Magnetfeld) bestimmt. Diese Prozedur wird für die drei Proben M 1180 °C, M 1240 °C und M 1280 °C so lange wiederholt, bis die Restmagnetisierung 0,0 T beträgt. Dieser Zustand zeichnet sich vereinfacht durch eine zu 50 % parallele und 50 % antiparallele Ausrichtung der einzelnen Körner aus. Dabei werden durch die dc-Entmagnetisierung zunächst größere Körner ummagnetisiert (antiparallele Ausrichtung). Die weiterhin zu 50 % parallel ausgerichteten Bereiche sind laut Theorie und MFM-Messung dominiert von feinkristallinen Körnern mit erhöhtem Nukleationsfeld [115]. Durch die dc-Entmagnetisierung wird somit eine energetisch instabile Entmagnetisierung durchgeführt, die allerdings bei der anschließenden Aufmagnetisierung sehr gut auf das Verhalten größerer Körner im Magnetwerkstoff schließen lässt.

Für die dc-entmagnetisierten Neukurven fein- und grobkristalliner Al-substituierter Hexaferriite kann ein signifikanter Unterschied beobachtet werden. Die Polarisation der feinkristallinen Probe M 1180 °C weist einen sehr flachen Verlauf auf, vergleichbar mit der pinning-dominierten thermischen Neukurve von $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Allerdings lässt in dem dc-entmagnetisierten Zustand ein solcher Neukurvenverlauf eher auf eine hohe Stabilität der Eindomänenzustände schließen, sowohl für die uniform magnetisierten Körner unterhalb, als auch für Körner oberhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße, da sich im Volumenmagneten theoretisch keine Multidomänenzustände ausbilden sollten. Ein signifikanter Anstieg der Polarisation, aufgrund spontaner Ummagnetisierungen der uniformen Bereiche, setzt erst bei ca. 0,3 T ein, präsentiert in Abbildung 5.52 a). Im Vergleich

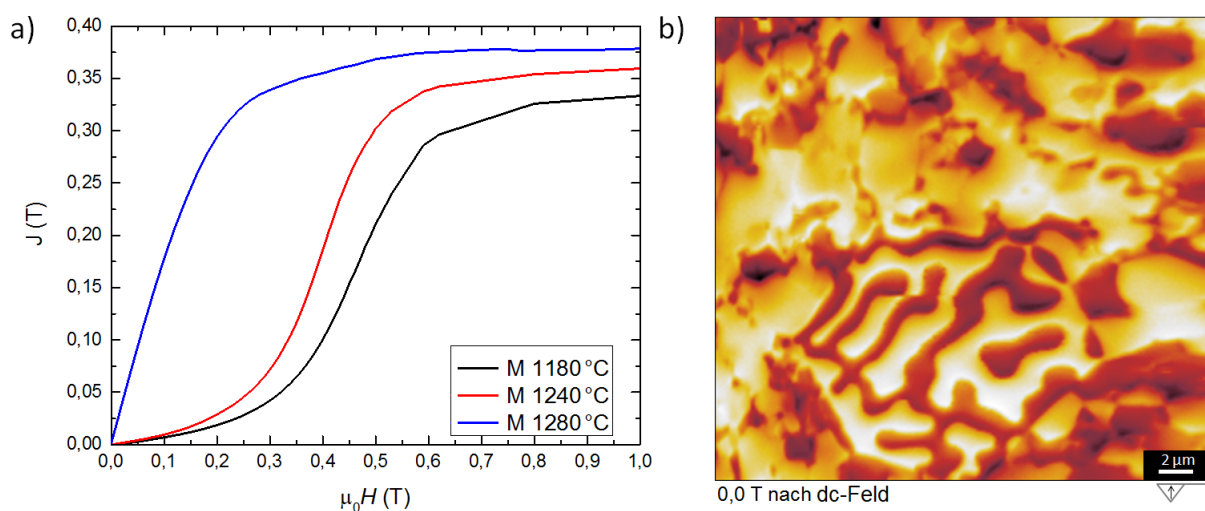


Abb. 5.52: a) Neukurven aus dem dc-entmagnetisierten Zustand der Proben M 1180 °C, M 1240 °C und M 1280 °C. b) MFM-Aufnahme des dc-entmagnetisierten Zustands der Probe M 1240 °C.

dazu zeigt die grobkristallinere Probe M 1240 °C zwar bis 0,1 T einen vergleichbaren flachen Anstieg der Neukurve, allerdings einen deutlich früheren Anstieg der Polarisation ab ca. 0,2 T. Dies lässt auf ein geringeres Nukleationsfeld der größeren Körner schließen. Der Ausgangszustand des dc-entmagnetisierten Zustands der Probe M 1240 °C wird in Abbildung 5.52 b) gezeigt.

Die Probe M 1280 °C zeigt, bedingt durch den hohen Anteil von Körnern oberhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße, einen sehr steilen Neukurvenanstieg aus dem dc-entmagnetisierten Zustand. Das Nukleationsfeld dieser Körner ist sehr gering, zusätzlich kann die Ummagnetisierung bzw. Aufmagnetisierung durch die Ausbildung und Ausbreitung von Multidomänen erfolgen, wie sich im Lauf der Diskussion zeigen wird.

Um die Umschaltprozesse besser verstehen zu können, ist in Abbildung 5.53 ein Ausschnitt aus der MFM-Untersuchung der Domänenkonfigurationen der Probe M 1240 °C während der Aufmagnetisierung aus dem dc-entmagnetisierten Zustand abgebildet. In den MFM-Aufnahmen ist zu sehen,

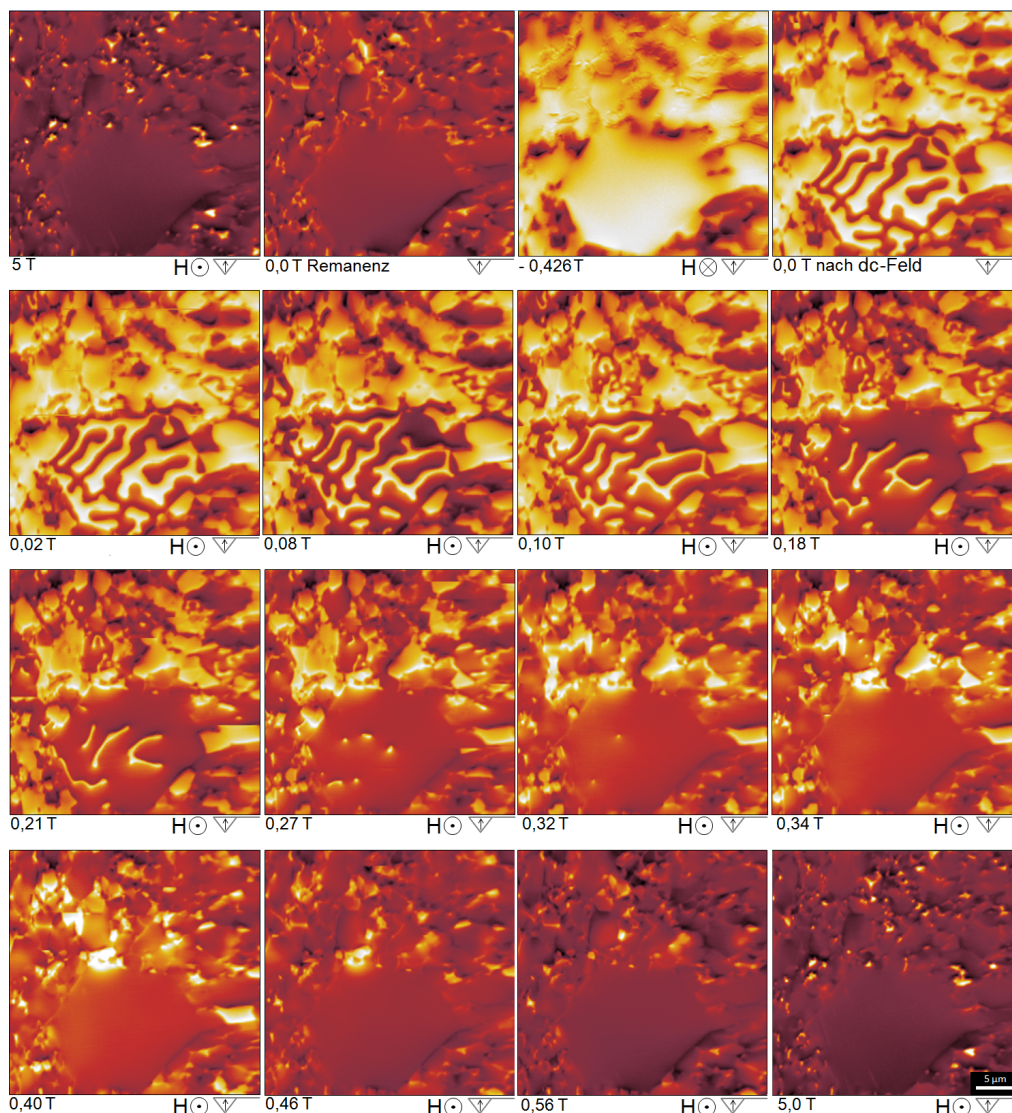


Abb. 5.53: MFM-Abbildungen der Domänenkonfigurationen nach dc-Entmagnetisierung und bei anschließender Aufmagnetisierung der Probe M 1240 °C.

dass nach der Aufmagnetisierung (5,0 T) und dem anschließenden Anlegen des dc-Magnetfeldes (-0,426 T) sowohl große als auch kleinere Körner bereits ummagnetisiert sind. Dabei weisen die Körner eine uniforme Magnetisierung auf. Nach dem Abschalten des externen Magnetfeldes zeigt sich, dass an der Probenoberfläche größere Körner von einer uniformen Magnetisierung in Multidomänenzustände übergehen. Durch die weitere Erhöhung des externen Magnetfeldes breiten sich die Domänenwände der parallel zum externen Feld orientierten Domänen (dunkler Kontrast) aus, auf Kosten der antiparallel ausgerichteten. Ab 0,1 T gehen auch kleinere uniforme Eindomänenzustände (2 bis 5 μm) in Multidomänenzustände über. Das Heraustreiben dieser Domänen findet bis ca. 0,4 T statt. Die antiparallelen Domänen des großen Korns im unteren Bildbereich scheinen dabei an vergleichbaren Positionen gepinnt zu sein, wie sie es für die zuvor betrachtete Entmagnetisierung in Abbildung 5.49 waren. Ab 0,4 T erfolgt die Aufmagnetisierung der verbliebenen Eindomänen spontan, ohne Ausbildung von Multidomänenzuständen.

Nochmals kann aus dem MFM-Kontrast die lokale Polarisation ermittelt werden. Die Korrelation mit den globalen Polarisationen (SQUID) wird in Abbildung 5.54 präsentiert. Es zeigt sich,

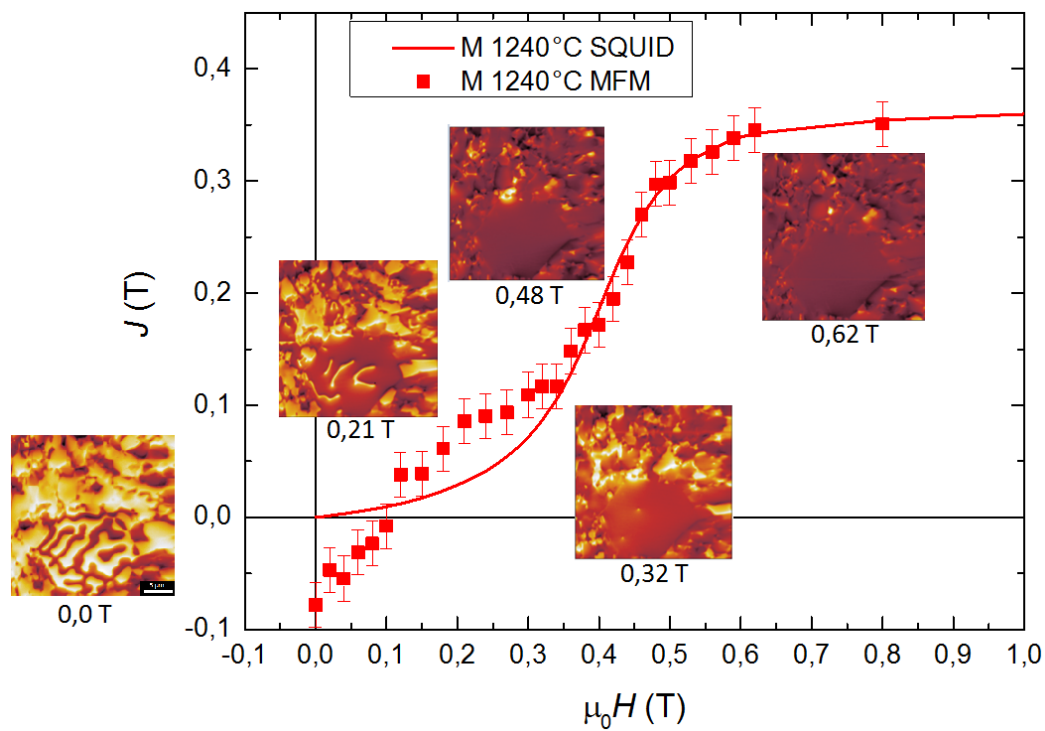


Abb. 5.54: Korrelation der Polarisationen aus den MFM-Bilddaten mit der globalen Aufmagnetisierung (SQUID) aus dem dc-entmagnetisierten Zustand der Probe M 1240 °C. Exemplarisch werden verschiedene Domänenkonfigurationen gezeigt.

dass im Bereich von 0,0 bis 0,3 T stärkere Abweichungen zwischen globaler Neukurve und lokaler Polarisation aus den MFM-Bilddaten auftreten. Dabei führt vor allem das große Korn mit der Multidomäne im unteren Bildausschnitt zu signifikanten Abweichungen, aufgrund der starken Domänenwandbeweglichkeit im externen Feld. Für 0,0 T zeigt sich bereits, dass der energetisch

instabile dc-entmagnetisierte Zustand aufgrund begrenzter Statistik durch MFM-Untersuchungen schwer abzubilden ist. Durch Selbstentmagnetisierungen an der Oberfläche und Wechselwirkungen der Probenstreufelder untereinander treten bereits starke Abweichungen auf. Dieser steile Polarisationsanstieg bis 0,2 T kann für den Volumenmagneten nicht beobachtet werden. Sobald die Multidomänen an der Oberfläche herausgetrieben sind (ca. 0,4 T) und nur noch die Aufmagnetisierung uniformer Domänenzustände beiträgt, stimmen lokale Polarisation und globale Neukurve quantitativ und qualitativ überein.

Betrachtung der magnetischen Domänenkonfigurationen innerer Hystereseschleifen:

Zur Untersuchung der unterschiedlichen Prozesse im Bereich 0,0 bis 0,3 T werden die reversible und irreversible Ausbreitung von Domänen studiert. In der vorliegenden Arbeit erfolgen deshalb Messungen der inneren Hystereseschleifen (engl. minor loops), sowohl lokal durch MFM-Messungen als auch global per SQUID-Magnetometrie. Dabei wird nach jedem angelegten Magnetfeld $\mu_0 H_i$ der Aufmagnetisierung die anschließende Restpolarisation $B_{r,\mu_0 H_i}$ ohne äußeres Magnetfeld bestimmt, woraus auf die reversiblen und irreversiblen Prozesse innerhalb der Probe geschlossen werden kann, beispielsweise gezeigt an $\text{Sm}_{12,5}\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_8\text{Cu}_{13}$ [120] und $\text{NdFeB}+\alpha\text{-Fe}$ in [121]. Eine bereits vollständig nukleierte Domäne sollte anschließend stabil bzw. irreversibel sein und in einer deutlichen Erhöhung der Polarisation resultieren. Innere reversible Drehprozesse tragen in geringem Maße stetig zur Polarisation bei. Hingegen führt die Ausbreitung von Multidomänen während der Aufmagnetisierung über Domänenwandverschiebungen zu einer deutlichen Erhöhung der Polarisation. Da Domänenwandverschiebungen tendenziell reversibler sind, ist anschließend eine geringe Restpolarisation zu erwarten. In Abbildung 5.55 wird ein Ausschnitt aus den MFM-Messungen gezeigt. Die Multidomänenkonfiguration der ersten dc-Entmagnetisierung kann dabei für das große Korn im unteren Bildbereich nicht reproduziert werden. Auch das feinkristalline Gefüge im oberen Bildbereich weist einen erhöhten dunklen Kontrast auf. Allerdings ist eine vollständige Reproduktion der Domänenkonfiguration nach dc-Entmagnetisierung aufgrund des energetisch höchst instabilen Zustands auch nicht zu erwarten. Deutlich zu erkennen ist, dass die dunkle Multidomäne im großen Korn bereits bei geringen Magnetfeldern wächst und diese nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes größtenteils in den Ausgangszustand zurückgedrängt wird, aufgrund des Wachstums der hellen Domänen. Erhöhte Magnetfelder bis zu 0,34 T resultieren in einer fast vollständigen Aufmagnetisierung des großen Korns. Nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes zerfällt der Eindomänenzustand in eine Multidomänenstruktur. Dabei zeigt sich, dass vor allem am Kornrand die Domänenkonfiguration mit dem entmagnetisierten Zustand vergleichbar ist. Ab ca. 0,4 T ergibt sich für das große Korn eine stabile uniforme Magnetisierung auch nach dem Abschalten des externen Magnetfeldes.

Für das feinkristalline Gefüge im oberen Bildbereich können für einige Körner $> 2 \mu\text{m}$ vergleichbare Prozesse und die spontane Ummagnetisierung uniformer Eindomänenzustände beobachtet werden.

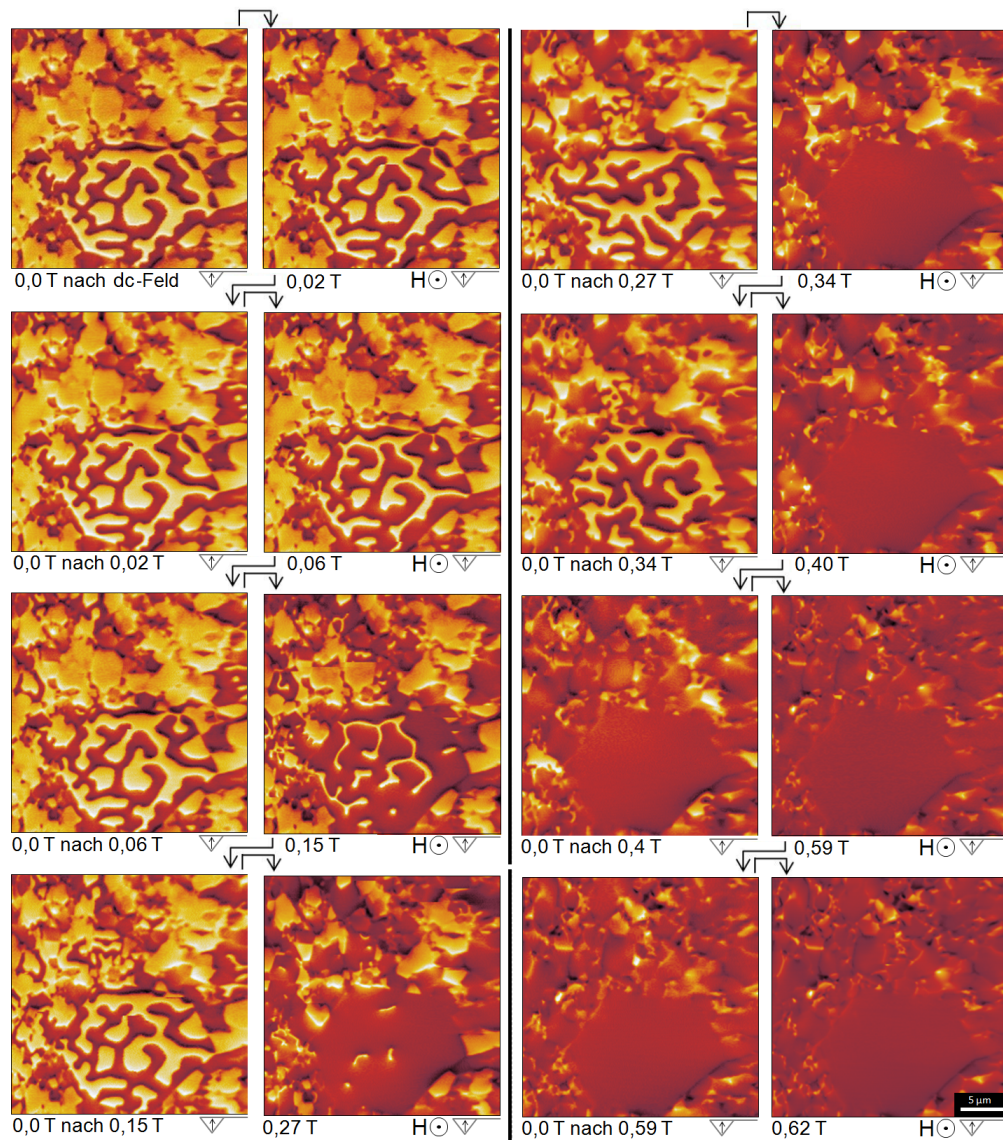


Abb. 5.55: MFM-Abbildungen der Domänen nach dc-Entmagnetisierung und anschließender Aufmagnetisierung mit inneren Hystereseschleifen der Probe M 1240 °C. Die rote Verbindungslinie zwischen den Bildern zeigt den Verlauf der Magnetfeldserie an.

Kleinere Körner zeigen auch für 0,4 T entweder eine weiterhin stabile Magnetisierung auf (heller Kontrast) oder sind bereits vollständig ummagnetisiert. Der weitere Anstieg des externen Magnetfeldes resultiert in der kontinuierlichen Ummagnetisierung des feinkristallinen Gefüges, wobei die zugehörigen MFM-Aufnahmen nach dem Ausschalten des externen Magnetfeldes nur leichte Unterschiede zeigen; vorzugsweise nimmt der helle Kontrast an den Korngrenzen zu.

Wie zuvor dargestellt, lässt sich aus dem MFM-Kontrast die Polarisierung berechnen. In Abbildung 5.56 ist die Polarisierung beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes $\mu_0 H_i$ jeweils mit der zugehörigen Restpolarisation $J_{r,\mu_0 H_i}$ bzw. Restflussdichte $B_{r,\mu_0 H_i}$ nach dem Ausschalten des Magnetfeldes durch eine Gerade verbunden. Die durchgezogenen Geraden verbinden die Polarisierungen $J_{\mu_0 H_i}$ und die

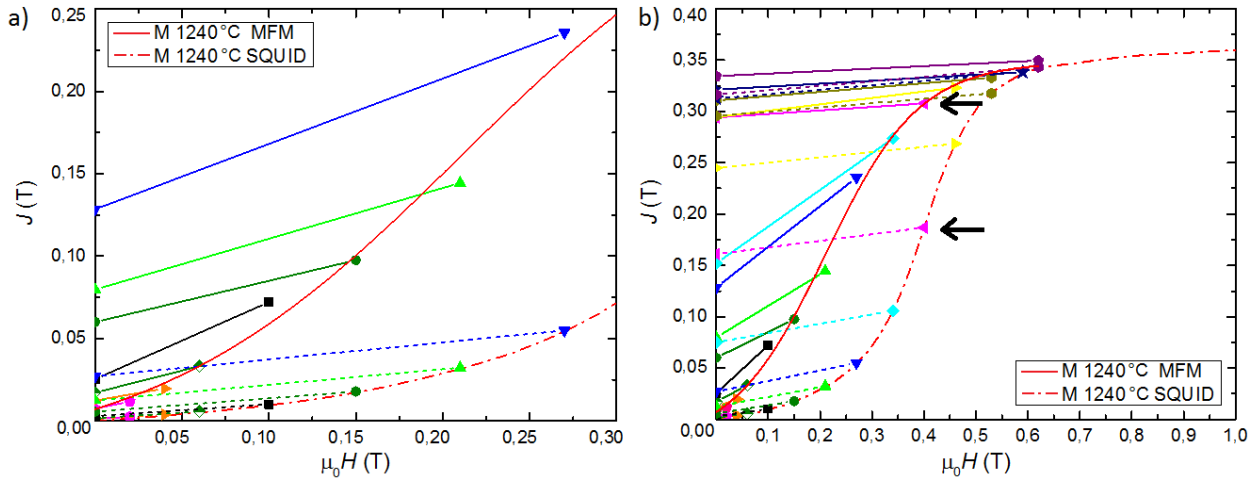


Abb. 5.56: a) Neukurve aus dem dc-entmagnetisierten Zustand bis 0,3 T (rote gestrichelte Kurve) mit inneren Hystereseschleifen (Polarisation $J_{\mu_0 H_i}$ und zugehörige Restpolarisation $J_{r, \mu_0 H_i}$) der MFM-(durchgezogene Linien) und der SQUID-Messung (gestrichelte Linien) von M 1240 °C. Gleiche Farbkodierung entspricht dabei gleichen externen Feldern $\mu_0 H_i$ der inneren Hystereseschleife. b) Neukurve aus dem dc-entmagnetisierten Zustand bis 1,0 T mit inneren Hystereseschleifen. Der gezeigte MFM-Neukurvenverlauf wurde mittels Sigmoidfunktion angefitet.

Restpolarisation $J_{r, \mu_0 H_i}$, ermittelt aus den MFM-Bilddaten (die gestrichelten Linien entsprechen den globalen SQUID-Messungen). Die gleiche Farbkodierung der Geraden bedeutet, dass gleiche äußere Magnetfelder $\mu_0 H_i$ angelegt wurden. Abbildung 5.56 a) zeigt einen detaillierten Ausschnitt von 0,0 bis 0,3 T. In Abbildung 5.56 b) wird zusätzlich die Neukurve bis 1,0 T präsentiert. Dabei fällt auf, dass bei geringen Feldern die Steigungen aus den MFM-Bilddaten deutlich erhöht sind, im Vergleich zu den zugehörigen globalen SQUID-Messungen. Begründet werden kann dies durch den hohen Anteil reversibler Prozesse, beispielsweise durch die beobachteten Domänenwandverschiebungen im großen Korn. Erst ab 0,40 T (rosafarbene Gerade, gekennzeichnet durch zwei schwarze Pfeile in Abbildung 5.56 b)) zeigt sich ein vergleichbarer Anstieg der Geraden aus lokalen und globalen Messungen. Dies korreliert mit der vollständigen Nukleation größerer Körner, die nach dem Ausschalten des externen Magnetfeldes vollständig aufmagnetisiert bleiben. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass sich die Polarisationen $J_{\mu_0 H_i}$ ab 0,5 T stärker angleichen. Insbesondere wird hierbei das feinkristalline Gefüge aufmagnetisiert und keine Multidomänenzuständen.

Die Polarisationen aus dem MFM-Bildkontrast sind im Vergleich zur vorherigen Messreihe (Abbildung 5.54 und 5.53) erhöht, infolge einer erhöhten Polarisation im dc-entmagnetisierten Ausgangszustand. Somit lässt sich festhalten, dass die globale SQUID-Messung deutlich flachere Steigungen während der kompletten Aufmagnetisierung aus dem dc-entmagnetisierten Zustand zeigt. Reversible Prozesse können dabei ebenfalls beobachtet werden, allerdings ist der Anteil stark reduziert. Die MFM-Messung hingegen weist stärkere Steigungen bis zu einem äußeren Feld von 0,4 T auf. Diese reversiblen Prozesse sind durch Domänenwandverschiebungen in größeren Körnern an der Oberfläche bestimmt, da an der Oberfläche die Streufelder maximal sind und es somit zur verstärkten Bildung von Multidomänen kommt. Für den Volumenmagneten sind diese durch SQUID-

Magnetometrie nicht nachzuweisen bzw. haben einen geringeren Einfluss.

Erst wenn die spontane, vollständige Nukleation feinkristalliner Bereiche einsetzt, stimmen MFM- und SQUID-Daten nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ überein. Somit sind vorzugsweise die Ausbildung von Nukleationskeimen und die spontane Ausbreitung der Domäne oberhalb des Nukleationsfeldes ausschlaggebend für die Um- bzw. Aufmagnetisierung im Volumenmagneten. So zeigt die analoge Auswertung des feinkristallinen Gefüges im oberen Bildbereich eine deutlich bessere Korrelation zwischen lokalen und globalen Messungen bezüglich der Polarisierung. Pinneneinflüsse konnten nur lokal für größere Körner mit reversiblen Multidomänenzuständen beobachtet werden, die allerdings nur zu einem sehr geringen Teil für den globalen Magneten zum Härtungsmechanismus der Hexaferrite beitragen. Die reversiblen Prozesse bis 0,3 T der globalen SQUID-Messung sind bestimmt durch größere Körner, die primär ein weichmagnetischeres Verhalten zeigen. Unter optimierten Sinterbedingungen existieren idealerweise nur die gezeigten feinkristallinen Gefüge ohne das Auftreten von Körnern im Mikrometerbereich. Weitere Ergebnisse der erforschten Domänenevolutionen im äußeren Magnetfeld sind in [122] publiziert.

Zusammenfassung: Domänenkonfiguration von Hartferriten

In feinkristallinen Proben können unterschiedliche Domänenkonfigurationen im thermisch entmagnetisierten Zustand nachgewiesen werden. So zeigen sich Eindomänenzustände für feinkristalline Bereiche kleiner $\lesssim 2 \mu\text{m}$ [114], Multidomänen in größeren Kornstrukturen (beispielsweise $4 \mu\text{m}$ [119]) und großflächige Domänen über grob- und feinkristalline Gefügebereiche. Der eindeutige Nachweis von Wechselwirkungsdomänen ist aufgrund des inhomogenen Gefüges erschwert, allerdings zeigt vor allem der feinkristalline Bereich vergleichbare, gekoppelte Körner wie sie im nanokristallinen Gefüge in [113] gezeigt sind. Die Aufmagnetisierung durch Multidomänenwandverschiebungen erfolgt bis ca. 0,4 T. Anschließend kann der Anstieg der Magnetisierung durch die Aufmagnetisierung sehr feiner Körner beobachtet werden. Für die Entmagnetisierung werden überwiegend stabile Eindomänenbereiche beobachtet. Multidomänen zeigen sich während der Entmagnetisierung in größeren Kornstrukturen (ca. $18 \mu\text{m}$); allerdings können diese durch Oberflächeneffekte und Selbstentmagnetisierungen bedingt sein.

Die lokalen Polarisierungen, berechnet aus den lokalen MFM-Messungen, zeigen für das feinkristalline Gefüge gute qualitative und quantitative Übereinstimmungen mit den globalen Polarisierungen, bestimmt durch SQUID-Magnetometrie. Abweichungen können vor allem im Bereich der Proben- und Spitzenkoerzitivfeldstärke beobachtet werden. Ursächlich können hierbei die instabilen magnetischen Momente sowie Spitzen-Proben-Wechselwirkungen und Einflüsse des Probenstreufeldes auf einzelne magnetische Probenbereiche sein. Im Vergleich zu NdFeB [21, 116] zeigt sich im remanenten Zustand eine stabilere Domänenkonfiguration, wodurch die lokale MFM- und globale SQUID-Polarisierung sehr gut übereinstimmen. Die Ursache dafür ist, dass für den Härtungsmechanismus der Hexaferrite Korngrenzphasen eine untergeordnete Rolle aufweisen. Durch den Polierprozess und das oberflächensensitive Messverfahren wird die Korngrenzphase, beispielsweise bei NdFeB,

verstärkt beeinträchtigt, wodurch ein früheres Schalten einzelner Körner [116] zu beobachten ist. Vereinzelt können für großflächige Domänen Pinningmechanismen und reversible Domänenwandverschiebungen an der Oberfläche festgestellt werden. Allerdings zeigt sich durch Korrelation der inneren Hystereseschleifen von SQUID- und MFM-Messungen, dass im Volumenmagneten nur geringfügig reversible Prozesse nachzuweisen sind. Das Magnetschalten ist durch den nukleationsdominierten Koerzitivfeldstärkenmechanismus geprägt [6]. Es konnte durch MFM-Untersuchungen gezeigt und nachgewiesen werden, dass vor allem Kornstrukturen unterhalb des kritischen Eindomänenteilchendurchmessers das stabilste Verhalten im äußeren Magnetfeld aufweisen und erst oberhalb von 0,4 T ummagnetisiert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit präsentiert die Erforschung nanoskaliger Magnete und Magnetkomposite auf Ferritbasis. Sie umfasst die Forschungsschwerpunkte **Pulversynthese**, **Kompaktierung** und **Sinterung** von Hexaferritpulvern und Hexaferritkompositen. Dabei wurden innovative Prozesse zur Minimierung von Partikel- bzw. Kornwachstum erforscht. Im Zentrum standen hierbei die Ausheilung der Pulver in einer NaCl-Schmelzphase bei geringen Temperaturen und das druckunterstützte Sintern durch Heißkompaktierung. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt waren *in situ* **MFM-Messungen** der Domänenevolution im Hexaferrit. Mithilfe modernster *in situ* MFM-Untersuchungsmethoden und hochauflösender REM-Abbildungen konnten erstmals Ein- und Multidomänenkonfigurationen an der Probenoberfläche im äußeren Magnetfeld in Korrelation mit unterschiedlichster Mikrostruktur analysiert werden. Zusätzlich wurden lokale Magnetisierungen aus den MFM-Bilddaten bestimmt und mit den globalen Magnetisierungen korreliert. Durch die Experimente konnte in lokalen feinkristallinen Bereichen die Existenz von Wechselwirkungsdomänen im gesinterten Hexaferrit nachgewiesen werden.

Im **ersten Abschnitt** der vorliegenden Dissertation konnten mithilfe hochenergetischer mechanochemischer Aktivierung nanokristalline Ausgangspartikel im Größenbereich von ca. 200 nm erzeugt werden. Dabei zeigte sich, dass die anschließende Kalzinierung bereits zwischen 900 und 1100 °C in Abhängigkeit vom Al-Gehalt die Bildung der Hexaferritphase ermöglicht. Aus den Untersuchungen ergibt sich eine optimale Kalzinierungstemperatur von 1100 °C. Für reinen Hexaferriten konnte dabei verstärktes Partikelwachstum (Partikelgrößenverteilung: 100 bis 1100 nm) mit gleichzeitigem Rückgang der Koerzitivfeldstärke beobachtet werden, allerdings zeigte sich eine sehr gute Ausrichtbarkeit der Partikel. Die Anwendung dieser Ergebnisse hat industriell höchste Relevanz. So finden bereits Überlegungen zur Implementierung der untersuchten Niedertemperaturkalzinierung zur Bildung feinkristalliner Hexaferrite ($T_{Kalz} = 1050$ °C) in der kommerziellen Ferritherstellung der Tridelta Hartferrite GmbH statt. Durch die geringe Kalzinierungstemperatur kann einerseits der CO₂-Ausstoß reduziert werden. Andererseits wird das Mahlwerkzeug bei der Mahlung feinkristalliner Pulver weniger stark beansprucht. Gleichzeitig kann die Mahldauer reduziert werden, wodurch nach aktuellen Schätzungen das Wartungsintervall um ca. 25 % verlängert werden kann. Insgesamt werden durch die Kalzinierung bei niedrigeren Temperaturen ca. 260 kg CO₂ pro t Hexaferrit eingespart. Die Niedertemperaturkalzinierung trägt somit zu einer ressourceneffizienteren Hartferritherstellung bei [55]. Des Weiteren zeigten erste Untersuchungen in der Musterproduktion der Tridelta Hartferrite GmbH verbesserte magnetische Eigenschaften. So konnte die höchste Koerzitivfeldstärke von 350 kA/m (440 mT) mit der höchsten Remanenzflussdichte von 410 mT für SE-freie Hexaferrite der Tridelta Hartferrite GmbH in einem Magneten kombiniert werden. Bezüglich Pulvermahlung wurden im Rahmen der Promotion drei energetisch unterschiedliche

Mahlmethoden analysiert. Dabei zeigte sich, dass die niederenergetische Walzenstuhlmahlung zu einer Deagglomeration mit geringer Verfeinerung der Partikel führt. Die mittlere energetische Mahl-methode mit einer Planetenkugelmühle resultierte in stark heterogenen Partikelgrößen und deagglomerierte die Partikel dabei nur partiell. Gleichzeitig setzte eine verstärkte Induzierung von Gitterverspannungen ein, die in einem starken Rückgang der Koerzitivfeldstärke resultierte. Im Hinblick auf die bestmögliche Zerkleinerung konnte durch sechsstündige hochenergetische Attritionmahlung nanokristallines Pulver im Größenbereich von 50 bis 430 nm erreicht werden. Neben dem zu erwartenden Rückgang der Koerzitivfeldstärke auf ca. 190 mT konnte eine stärkere Abnahme der Sättigungsmagnetisierung um bis zu 390 mT aufgrund der partiellen Amorphisierung des Hexaferrits [15] nachgewiesen werden. Somit ist es gelungen, das vorausgesetzte nanoskalige Hexaferritpulver für die nachfolgenden Kompaktierungs- und Sinterexperimente zu erzeugen.

Die daraufhin erstmals durchgeführte Ausheilung des Pulvers in einer NaCl-Matrix zeigt eine Synthesemöglichkeit auf, die simultan in erhöhten Koerzitivfeldstärken von 550 mT und in Sättigungsmagnetisierungen von 480 mT für feinkristalline Partikel unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße für Sr-Hexaferrit resultierte. Es wurde festgestellt, dass die anschließende Ausheilung zum Abbau von Gitterverspannungen und zu einer vollständigeren Rekristallisation führt, aber unerwünschtes Partikelwachstum unterdrückt, woraus sich weiterhin ein sehr flacher Anstieg der Neukurve und eine erhöhte Koerzitivfeldstärke ergeben.

In einem parallelen Ansatz wurde die Idee des Exchange-Spring-Konzepts verfolgt. Dabei stand die Optimierung des Hexaferritpulvers bezüglich der Koerzitivfeldstärke und Partikelgröße durch Ausheilung im Vordergrund, um im Anschluss daran durch die Zugabe einer nanoskaligen, weichmagnetischen Phase das Energieprodukt des Magneten zu verbessern. Die Zugabe weichmagnetischer Phasen wie AlNiCo, FeSi oder FeCoB zeigte in Abhängigkeit vom Gehalt ein unterschiedlich starkes zweistufiges Schaltverhalten der Pulver auf. Ausschlaggebend für die schlechte Kopplung ist dabei die Partikelgröße der weichmagnetischen Pulver, die trotz Planetenkugelmahlung stark variierte und überwiegend im Submikrometerbereich lag. Ein alternativer Ansatz für weitere Forschungsarbeiten wäre beispielsweise das Mischen nanokristalliner weichmagnetischer Phasen mit der hochkoerzitiven, Al-reichen Hexaferritphase $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, die ein Koerzitivfeld von 820 mT und Partikelgrößen im Durchschnitt von 200 nm aufweist [103].

Zukünftige Anwendungsgebiete des ausgeheilten Pulvers können im Bereich der Kompositmagnete liegen oder für polymergebundene Magnete infrage kommen. Vor allem das Al-substituierte Hexaferritpulver mit einer Koerzitivfeldstärke von 820 mT kann bei Kompositansätzen und Hochtemperaturanwendungen eine wesentliche Funktion erfüllen.

Im **zweiten Teil** der Arbeit wurden die Kompaktierung und Sinterung der hochenergetisch gemahlten und der ausgeheilten Pulver erforscht. Dabei zeigte sich eine optimale Sintertemperatur im Bereich von 1200 °C. Aufgrund der nanokristallinen Hexaferritpartikel wurde ein erhöhter Gehalt von 2 bis 4 wt% an CaSiO_3 benötigt, um das Kornwachstum effektiv zu hemmen und erhöhte Koer-

zitivfeldstärken und Remanenzflussdichten zu erreichen. Ausschlaggebend hierbei ist die erhöhte Partikeloberfläche im Vergleich zu kommerziellen Referenzpulver. Die besten Ergebnisse konnten nach hochenergetischer Mahlung und der Zugabe von 3 wt% CaSiO_3 mit einer Koerzitivfeldstärke von 350 mT und einer Remanenzflussdichte von 340 mT für reinen Sr-Hexaferrit erreicht werden. Insgesamt zeigten sich für die Pulver eine sehr gute Prozessierbarkeit und Reproduzierbarkeit, allerdings im Vergleich zum Referenzpulver geringere magnetische Eigenschaften. Die Anwendung des ausgeheilten Pulvers im industriellen Herstellungsprozess zeigte ebenfalls keine Verbesserungen der magnetischen Kennwerte auf. Zusätzlich ist die Ausheilung und anschließende Entsalzung kostenintensiv und verschlechtert die Ressourceneffizienz des Hexaferrits.

Ursächlich für die geringeren magnetischen Kennwerte des untersuchten Pulvers sind vor allem die industrielle Pulversynthese und Formgebung, die für die Referenzpulver in den letzten Jahrzehnten optimiert wurden. So verstopften beispielsweise die in der vorliegenden Arbeit erzeugten nanokristallinen Pulver die Filtereinrichtung der kommerziellen Musterpresse. Somit ist das in der Arbeit erforschte Pulver nicht "schlechter" als das Referenzpulver, im Gegenteil. Allerdings müssen in zukünftigen Untersuchungen die Sinteradditive und der kommerzielle Kompaktierungs- und Sinterprozess weiter an das nanokristalline Pulver angepasst werden.

Die druckunterstützten Sinterexperimente durch Heißkompaktierung zeigten bei verringerten Sinter Temperaturen zunächst volllichte Magnetwerkstoffe und vielversprechende Mikrostrukturen, mit Korngrößen unter oder im Bereich der kritischen Eindomänenteilchengröße. Allerdings ergaben sich für volllichte Proben geringe Koerzitivfeldstärken sowohl für hochenergetisch gemahlene als auch für ausgeheilte Pulver. Als Grund wurden Gitterverspannungen herausgearbeitet, die durch den Heißpressvorgang induziert werden. Die Koerzitivfeldstärke ist ab 850 °C mit gemahlenen Pulvern vergleichbar. Kornwachstum, das zu einer möglichen Reduzierung der Koerzitivfeldstärke führt, konnte bei den geringen Heißpresstemperaturen anhand der Mikrostruktur ausgeschlossen werden. Zusätzlich zeigte eine anschließende Wärmebehandlung, dass die Gitterverspannungen abgebaut und somit die Koerzitivfeldstärke gesteigert werden konnte. Eine vorhandene offene Porosität konnte als entscheidender Einflussfaktor für die Effektivität der Temperung identifiziert werden. Das ausgeheilte Pulver zeigte in Kombination mit der Temperung im Vergleich zu hochenergetisch gemahlenem Pulver deutliche Vorteile. Da unter den verwendeten Heißpressparametern für das hochenergetisch gemahlene Pulver keine Ausheilung der Gitterverspannungen stattfindet, konnte durch Temperung nur für sehr poröse Proben ($T_{HP} = 800 \text{ °C}$) eine erfolgreiche Koerzitivfeldstärkenerhöhung nachgewiesen werden. Diese Proben sind allerdings aufgrund ihrer mechanischen Instabilität für die kommerzielle Anwendung nicht relevant. Erstmals zeigte sich somit ein signifikanter Vorteil der ausgeheilten Pulver. Diese Ergebnisse konnten mithilfe Al-substituierter Pulver reproduziert und somit verifiziert werden. Ein weiteres interessantes Resultat ist der Anstieg der Remanenzflussdichte bei erhöhten Heißpresstemperaturen. So stieg die Ausrichtung der Körner für zuvor isotrop gepresste Pulver bis auf 80 % an. Im Vergleich zum industriellen Freisintern ist der Heißpressprozess noch keine Alternative, da die magnetischen Kennwerte keine signifikanten

Verbesserungen aufzeigen und eine kommerzielle Massenproduktion deutlich aufwendiger erscheint. Allerdings besteht weiteres Verbesserungspotenzial: Neben verkürzten Haltezeiten, schnelleren Aufheizraten und optimierten Pressdrücken sollten zunächst anisotrop vorgepresstes Pulver sowie der Einsatz und Einfluss von Kornwachstumshemmern während des Heißpressens erforscht werden. Für das drucklose und druckunterstützte Sintern wurden die Phasenstabilität und das Verhalten unterschiedlicher Komposite untersucht. Die heißkompaktierten Komposite, bestehend aus Hexaferrit und einer weichmagnetischen Phase (AlNiCo , FeCoB , FeSi), sollten dabei in einer sauerstoffarmen Atmosphäre kompaktiert und versintert werden. Es ergaben sich allerdings für alle drei Ansätze bereits bei geringeren Sintertemperaturen eine verstärkte Sinteraktivität und Phasendegradation.

Die Freisinterexperimente von Ferrit-Ferrit-Kompositen, bestehend aus 80 wt% eines kommerziellen Pulvers (wird verwendet zur Herstellung von M884 [105]) und 20 wt% ausgeheiltem $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, waren aufgrund der vergleichbaren Prozessierbarkeit vielversprechender. In den XRD-Messungen zeigte sich nicht nur, dass eine Koexistenz der Phasen erreicht werden konnte, sondern auch eine signifikante Erhöhung der Koerzitivfeldstärke auf bis zu 460 mT. Zusätzlich werden aktuell, aufbauend auf untersuchten Ferrit-Ferrit-Kompositen, erste Experimente in der industriellen Fertigung mit kommerziellen Hexaferriten und der Zugabe niedertemperaturkalzinierter Hexaferrite durchgeführt. Es zeigten sich erste vielversprechende Ergebnisse bezüglich Prozessierbarkeit und optimierten Schwindungsverhaltens [123].

Im **dritten Teil** der Arbeit wurden magnetische Ein- und Multidomänenkonfigurationen an der Probenoberfläche von Ferrit-Ferrit-Kompositen innerhalb eines äußeren Magnetfeldes durch *in situ* MFM-Messungen untersucht. Zusätzlich wurden die Domänenkonfigurationen mit der Mikrostruktur von drei unterschiedlich gesinterten Proben verglichen. Es zeigte sich, dass für feinkristalline Proben sowohl Multidomänen in größeren Körnern als auch eindomänige Bereiche existieren. Zusätzlich zeigten sich großflächige Domänen über feinkristalline Bereiche, wodurch erstmals Wechselwirkungsdomänen in Hexaferrit nachgewiesen wurden.

Des Weiteren wurden aus den MFM-Bilddaten die lokalen Magnetisierungen bestimmt und mit der globalen Aufmagnetisierung und Entmagnetisierung, gemessen mithilfe der SQUID-Magnetometrie, verglichen. Die Korrelationsuntersuchungen haben gezeigt, dass für feinkristalline Proben sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmungen existieren. Im Bereich der Koerzitivfeldstärke der Spitze kommt es aufgrund einer instabilen Spitzenmagnetisierung zu leichten Abweichungen. Ebenfalls ergaben sich leichte Unterschiede im Bereich der Koerzitivfeldstärke der Probe. Aufgrund des lawinenartigen Umschaltens sind geringfügige Abweichungen nicht verwunderlich. Zusätzlich können mögliche Streufeldeffekte an der Oberfläche und Wechselwirkungen mit der Spitze zu einem frühzeitigen Umschalten der einzelnen Körner führen. Sobald größere Körner mit Multidomänenkonfigurationen mithilfe des MFM untersucht wurden, traten stärkere Abweichungen auf. Ursächlich dafür sind vermutlich Selbstentmagnetisierungen oder Spitzen-Proben-Wechselwirkungen.

Interessanterweise schienen die Multidomänen an einzelne Stellen gepinnt. Abschließend wurde die lokale (MFM) und globale (SQUID) Aufmagnetisierung aus dem Gegenfeld entmagnetisierten Zustand in Kombination mit inneren Hystereseschleifen verglichen. Es zeigte sich, dass die Multidomänenkonfigurationen und die damit auftretenden reversiblen Magnetisierungsprozesse nur an der Oberfläche nachzuweisen sind. Im Vergleich dazu zeigte der Volumenmagnet vorzugsweise irreversible Magnetisierungsprozesse, bedingt durch die spontane Ummagnetisierung von Eindomänenzuständen. Prozesstechnisch ist bekannt, dass die Herstellung feinkristalliner Kornstrukturen unterhalb der kritischen Eindomänenteilchengröße die höchste Relevanz besitzt. Diese weisen eine spontane Ummagnetisierung im Bereich der Koerzitivfeldstärke auf. Für größere Kornstrukturen scheint der nukleations-dominierte Härtungsmechanismus charakteristisch. Vereinzelt treten zwar Pinningmechanismen auf; diese sind aber nicht ausschlaggebend für die globale Koerzitivfeldstärke.

7 Anhang

Im Folgenden werden einzelne Messreihen zur Vervollständigung dargestellt und ergänzende Messungen und Bildmaterial angefügt. Des Weiteren sind untersuchte Ferrit-Kompositansätze, deren Phaseninstabilität nach der Kompaktierung zur Degradation der permanentmagnetischen Eigenschaften führte, zusammengefasst.

Zu Kapitel 3.1:

Abschnitt 3.1.2 Mahlung mittels Toluol:

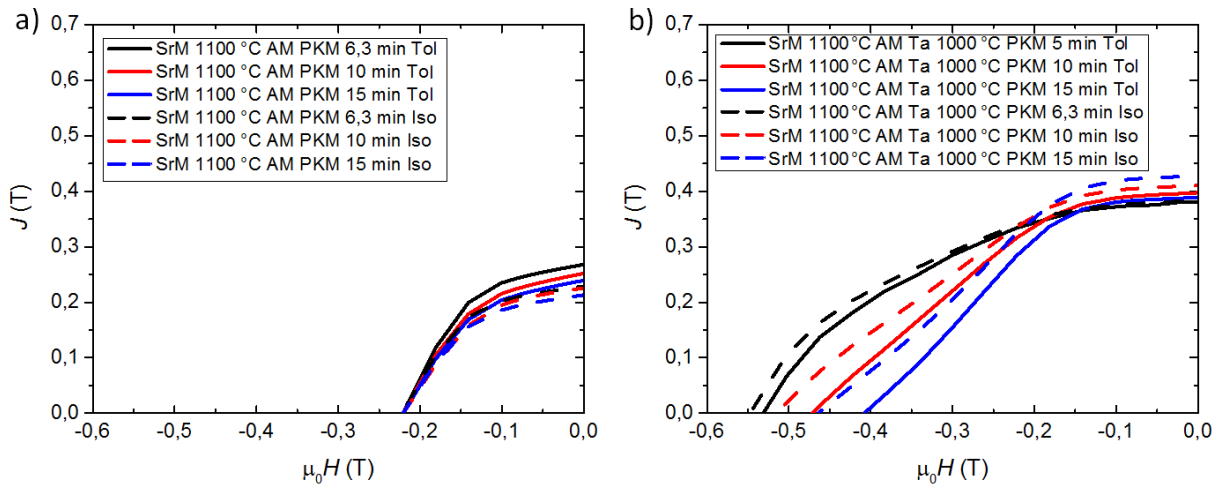


Abb. 7.1: a) Mahlung mittels Toluol und Isopropanol (PKM) von bereits klein gemahlenen Pulvern (AM). b) Mahlung mittels Toluol und Isopropanol (PKM) von ausgeheiltem Pulver. Es ist zu erkennen, dass die Mahlung und Deagglomeration mittels Isopropanol für das ausgeheilte Pulver in erhöhten Koerzitivfeldstärken und Remanenzen im Vergleich zur Mahlung mit Toluol resultiert. Für das bereits gemahlene Pulver zeigt sich erwartungsgemäß durch die niederenergetische Mahlung keine signifikante Mahlwirkung aber eine leicht verbesserte Ausrichtbarkeit durch den Einsatz von Toluol.

Zu Kapitel 3.3:

Abschnitt 3.3.2 Magnetische Charakterisierung:

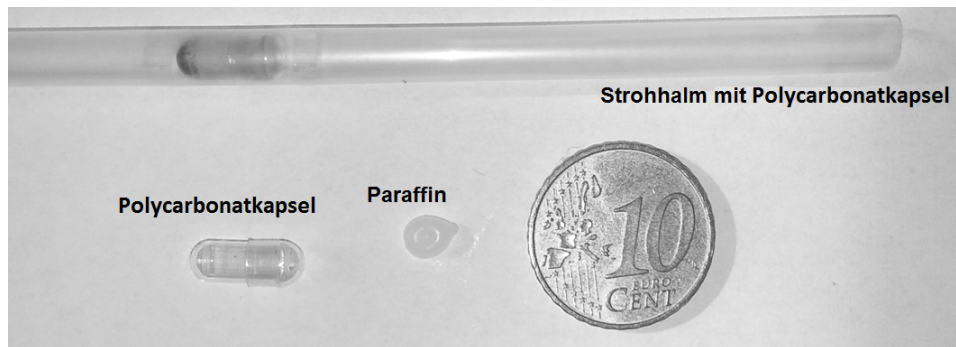


Abb. 7.2: SQUID-Probenpräparation mittels Paraffin in einer Polycarbonatkapsel im Strohhalm.

Zu Kapitel 4.2:

Abschnitt 4.2.1 SQUID Magnetometrie:

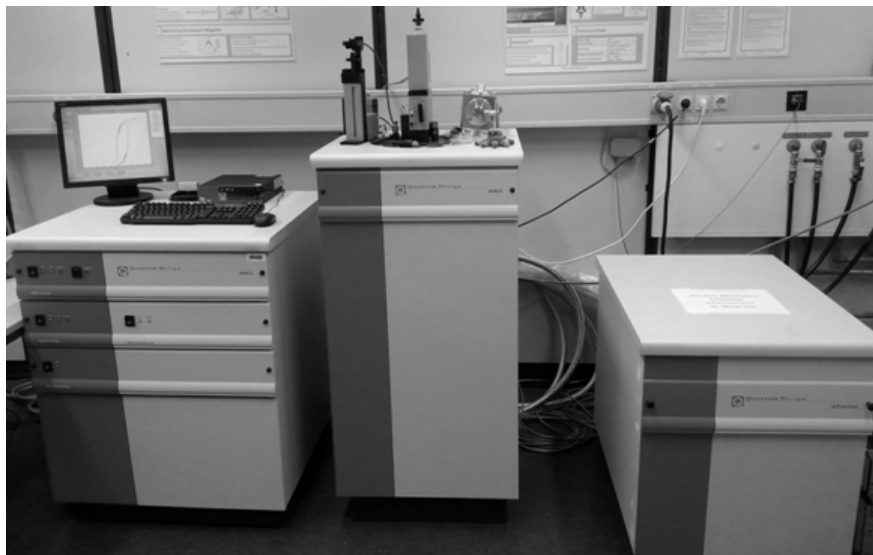


Abb. 7.3: SQUID-Magnetometer Quantum Design MPMS XL zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Pulverproben und Bruchstücken.

Abschnitt 4.2.2 Hystograph-Messung:

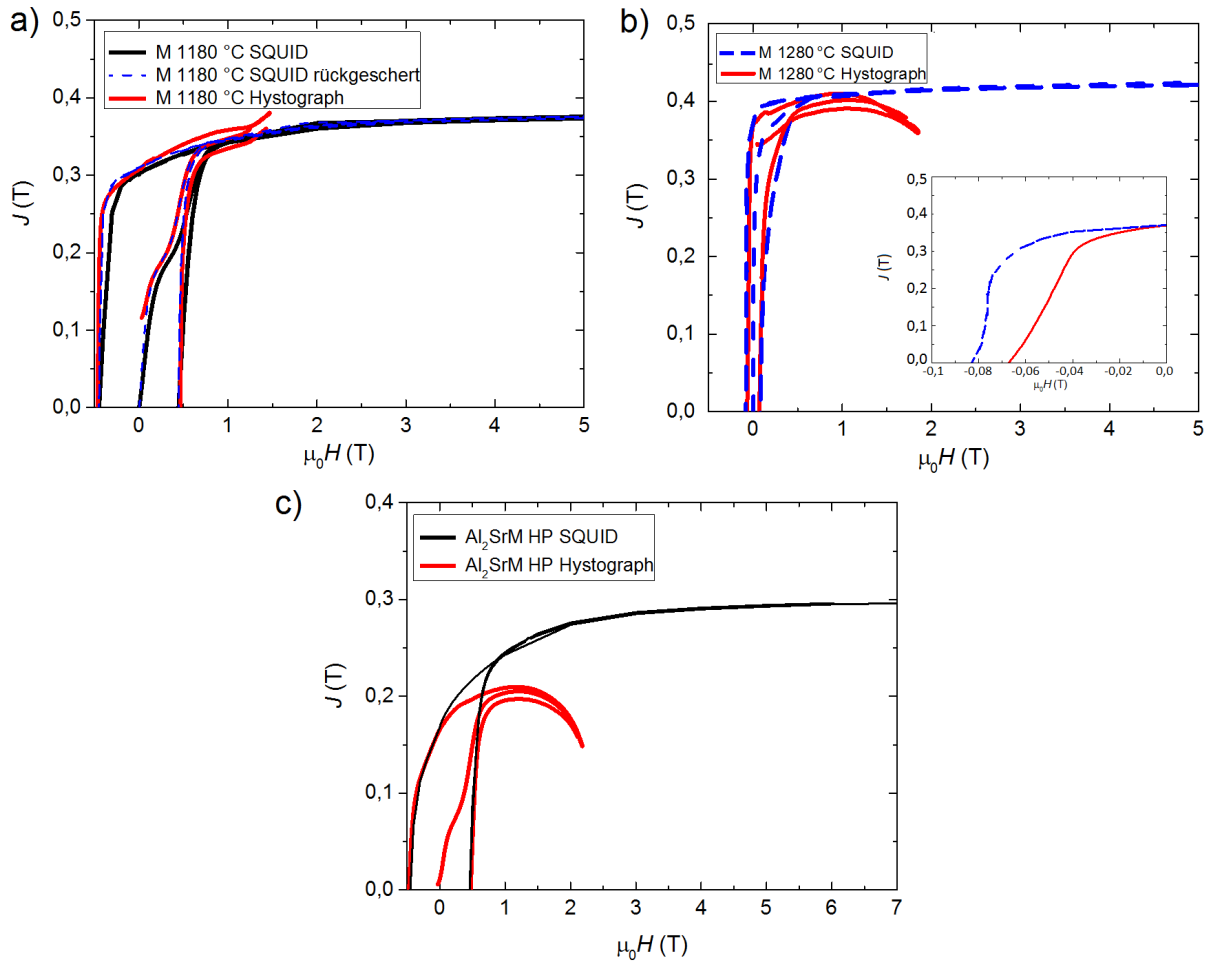


Abb. 7.4: Vergleich der Hystograph- und SQUID-Messungen von Sr-Hexaferriten a) M 1180 °C, b) M 1280 °C und mit c) Al-substituierten Sr-Hexaferrit $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Es zeigen sich geringfügige Abweichungen in der Koerzitivfeldstärke für semi-hartmagnetische Magnetwerkstoffe, siehe b). Es zeigte sich vor allem für die Hystograph-Messungen, dass die Bestimmung von sehr geringen Koerzitivfeldstärken mit einem größeren Fehler behaftet sind. Größere Abweichungen in der Sättigungspolarisation existieren für Al-substituierte Proben durch das Sättigen der Polschuhe, siehe starkes Abknicken in c).

Abschnitt 4.2.3 MFM- und Kerr-Mikroskopie an fein- und grobkristallinen Gefügestrukturen:

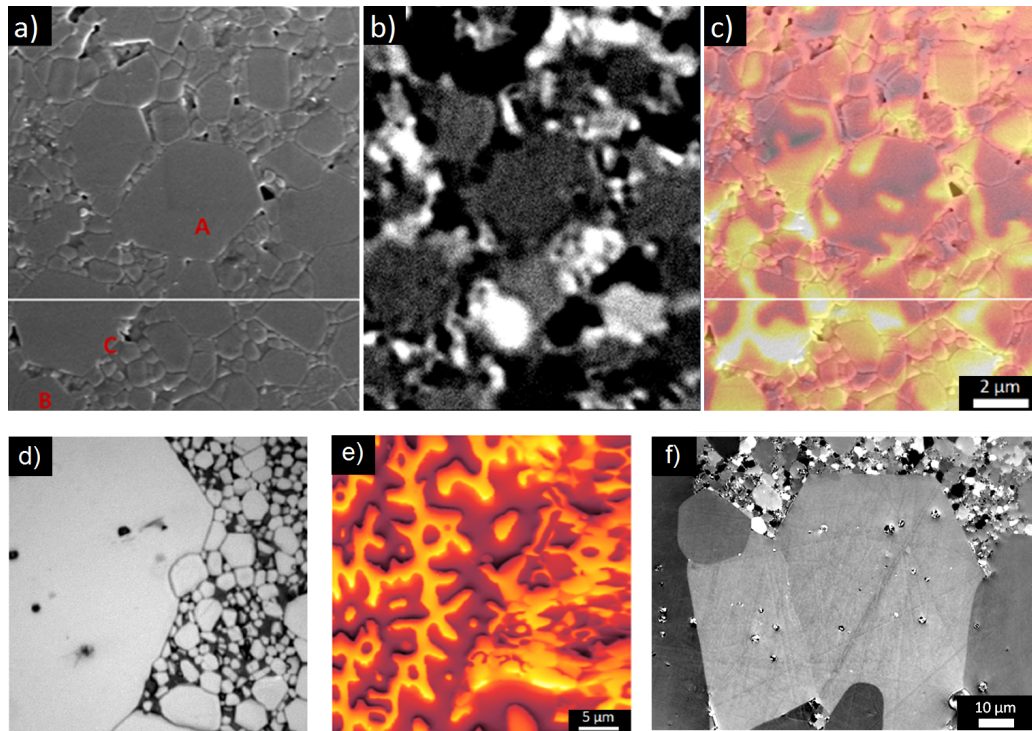


Abb. 7.5: a) REM-Aufnahme der untersuchten Oberfläche. b) Kerr-Kontrast an selbiger Stelle und als Vergleich die Superposition c) von MFM-Kontrast und REM-Aufnahme, jeweils im thermisch entmagnetisierten Zustand. Dabei wurde zunächst die Domänenkonfiguration der Probe mittels MFM im Feld untersucht, anschließend thermisch (700 °C) entmagnetisiert und mittels Kerr-Mikroskopie untersucht. Somit sind die thermisch entmagnetisierten Zustände nicht direkt vergleichbar. Allerdings zeigt sich beispielsweise links neben dem großen Korn (A) im mittleren Bildbereich eine helle Domäne im MFM-Kontrast. Für die Kerr-Mikroskopie ergibt sich im vergleichbaren Bildabschnitt ebenfalls eine Domäne (stark dunkler Kerr-Kontrast). d) Lichtmikroskopische Aufnahme der mittels MFM untersuchten Probenoberfläche der grobkörnigen Probe M 1280 °C und e) der zugehörige MFM-Kontrast mit Multidomänenzuständen. f) Kerr-Kontrast der grobkörnigen Probe M 1280 °C an abweichender Stelle. Für Körner im 10-fachen µm-Bereich der Probe M 1280 °C können dabei keine Multidomänenzustände beobachtet werden.

Zu Kapitel 5.1:

Abschnitt 5.1.1 Aktivierung und Kalzinierung:

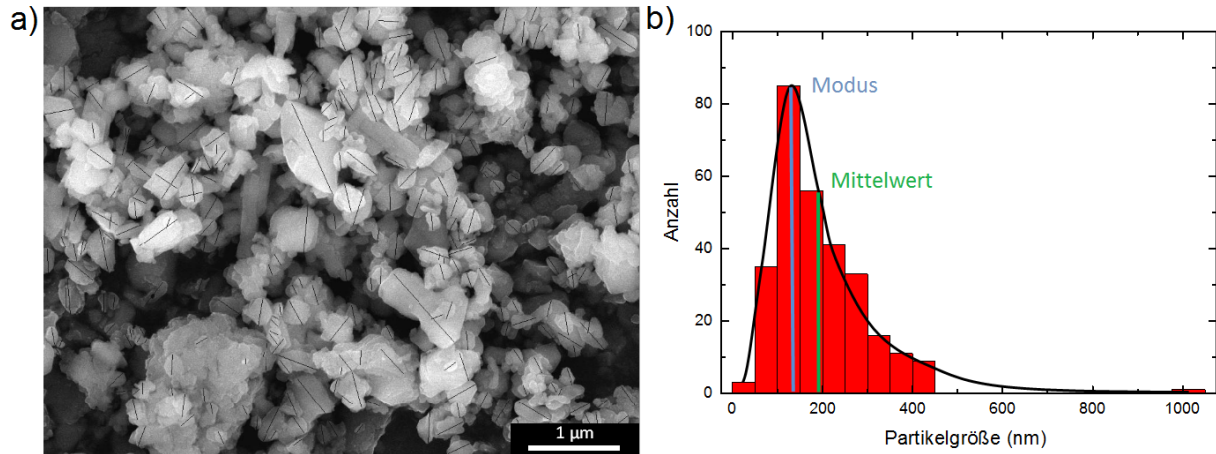


Abb. 7.6: a) REM-Aufnahme des Pulvers $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ AM 6h mit Messung der Partikelgröße. b) Auswertung mit Definition des Modus und Mittelwerts.

Abschnitt 5.1.3 Gitterparameter:

X	a (\AA)	c (\AA)	c/a (\AA)	D [nm]
0	5,885 \pm 0,001	23,059 \pm 0,001	3,918 \pm 0,001	330 \pm 10
0 HEM3h	5,886 \pm 0,001	23,054 \pm 0,002	3,917 \pm 0,001	66 \pm 1
0 annealed	5,887 \pm 0,001	23,058 \pm 0,001	3,917 \pm 0,002	437 \pm 13
0,2	5,881 \pm 0,001	23,048 \pm 0,001	3,919 \pm 0,001	310 \pm 10
1	5,873 \pm 0,001	23,014 \pm 0,001	3,918 \pm 0,001	260 \pm 10
2	5,866 \pm 0,001	22,989 \pm 0,004	3,919 \pm 0,001	90 \pm 4
4	5,848 \pm 0,002	22,936 \pm 0,006	3,922 \pm 0,002	70 \pm 4
4 HEM3h	5,849 \pm 0,002	22,941 \pm 0,006	3,922 \pm 0,002	38 \pm 1
4 annealed	5,834 \pm 0,002	22,900 \pm 0,006	3,926 \pm 0,002	51 \pm 1

Abb. 7.7: Gitterparamter und Kristallitgröße bestimmt mittels Rietveld-Refinement unterschiedlicher $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ -Pulver, dabei zeigen die Gitterparameter die zu erwartenden Trends nach Al-Zugabe [16, 96, 104]. Die Absolutwerte sind im Vergleich zu den Referenzen leicht erhöht.

Zu Kapitel 5.2:

Abschnitt 5.2.2 Heißpressen

FeSi-SrFe₁₀Al₂O₁₉-Komposit:

Für die isotropen FeSi-SrFe₁₀Al₂O₁₉-Pulver zeigt sich bereits bei geringer Zugabe von 5 wt% FeSi ein starker Rückgang der Koerzitivfeldstärke. Mit zunehmendem FeSi-Gehalt ist ein weiteres Einschnüren der Hysteresese mit Abnahme der Koerzitivfeldstärke und Remanenz zu beobachten. Die Remanenz liegt dabei leicht über den theoretischen Werten für ein ungekoppeltes FeSi-SrFe₁₀Al₂O₁₉-Pulver, gezeigt in Abbildung 7.8. Aufgrund der Partikelgröße im Mikrometerbereich

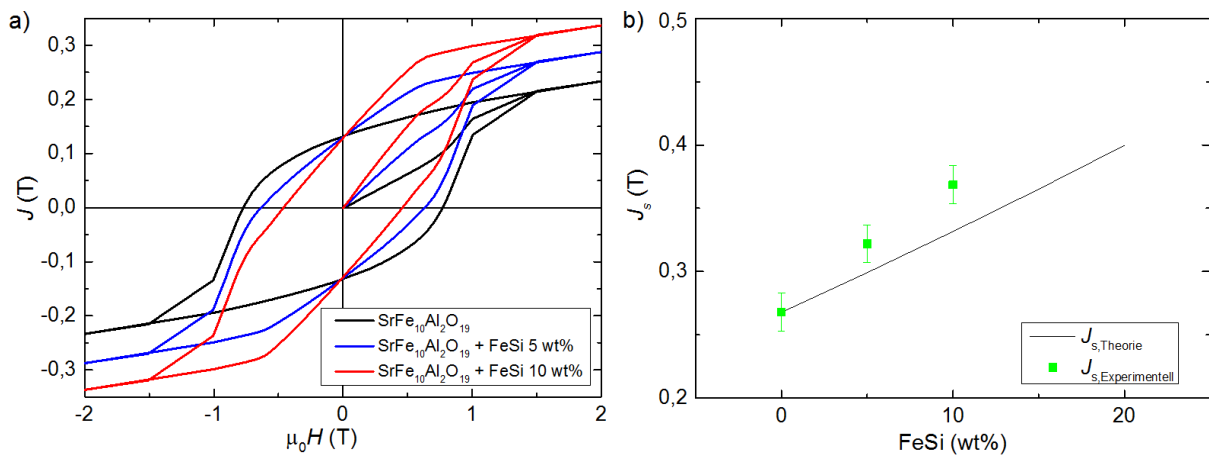


Abb. 7.8: a) Hystereseschleifen der Al₂SrM-FeSi-Kompositpulver. Es zeigen sich deutliche Einschnürungen in Abhängigkeit vom FeSi-Gehalt, diese lassen auf ein magnetisch-ungekoppeltes System schließen. b) Theoretische und experimentelle Sättigungsmagnetisierungen der Kompositpulver, für erhöhte FeSi-Zugaben kommt es aufgrund der inhomogenen Vermischung der zwei Phasen zu stärkeren Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden Wert.

und der nur leichten Erhöhung der Remanenz wird somit auf eine eventuelle Streufeldkopplung der zwei Phasen geschlossen und nicht auf eine Exchange-Spring-Kopplung. Die Sättigungsmagnetisierung weicht durch die kurze PKM Mahlung leicht von der zu erwartenden Sättigungsmagnetisierung eines ungekoppeltes FeSi-SrFe₁₀Al₂O₁₉-Pulvers ab, dargestellt in Abbildung 7.8. Auf eine längere Homogenisierung wird aufgrund der zunehmenden Verschlechterung des SrFe₁₀Al₂O₁₉-Pulvers verzichtet. Das anschließende Heißpressen resultiert in einer starken Abnahme der Koerzitivfeldstärke unter 6 mT.

FeCoB-SrFe₁₀Al₂O₁₉-Komposit:

Das verwendete FeCoB der FeCoB-SrFe₁₀Al₂O₁₉-Pulver wurde von der TU Darmstadt zur Verfügung gestellt. In Abbildung 7.9 sind die Hystereseschleifen der FeCoB-SrFe₁₀Al₂O₁₉-Kompositpulver dargestellt. Die Untersuchung der Phasenstabilität erfolgt über EDX- und XRD-Messungen. Dabei

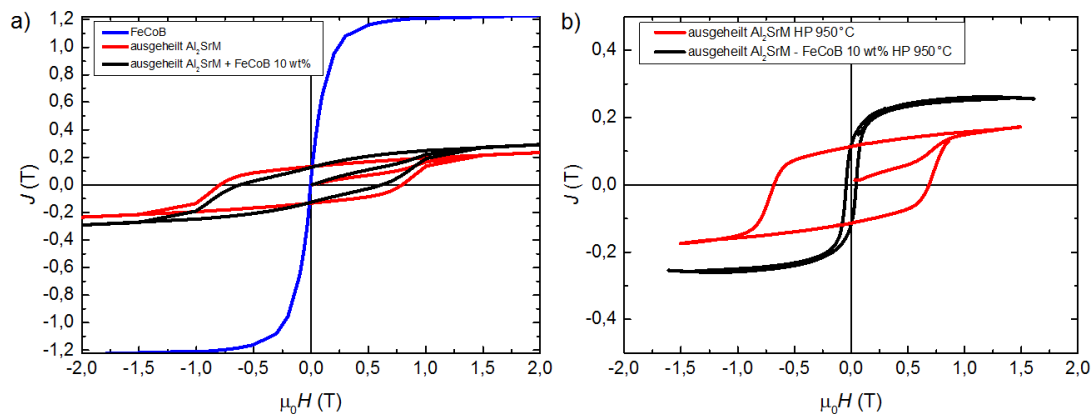


Abb. 7.9: a) Hystereseschleifen von den verwendeten Ausgangsmaterialien und des Al₂SrM-FeCoB-Komposits. b) Hystereseschleife nach dem Heißpressen von Al₂SrM und des Komposits. Es ist für das Komposit eine deutliche Abnahme der Koerzitivfeldstärke nach dem Heißpressen bei 950 °C. Auch geringere Temperaturen führten bereits zu einer deutlichen Verschlechterung der Koerzitivfeldstärke bei gleichzeitig hoher Porosität der Probe.

zeigt sich in den EDX-Messungen in Abbildung 7.10, dass Co und Ni reiche Bereiche keine lokale Erhöhung an Sauerstoff aufweisen. Wodurch eine verstärkte Oxidation von AlNiCo ausgeschlossen werden kann. Allerdings existieren lokal starke Anreicherungen von Sr. Zusätzlich kann aus Röntgendiffraktogrammen entnommen werden, dass sich verstärkt Fe₂O₃ und Fe₃O₄ bildet, bei gleichzeitiger Degradation der Hexaferritphase (nicht abgebildet).

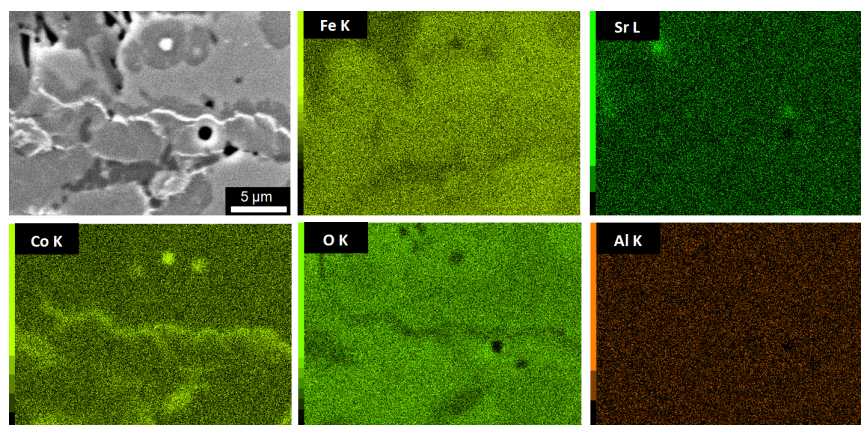


Abb. 7.10: BSE-Aufnahme mit zugehörigen EDX-Messungen zur Bestimmung der lokalen Elementverteilung eines Al₂SrM-FeCoB-Komposits. Die Kornstruktur weicht dabei deutlich vom Korngefüge eines Hexaferriten ab. Zusätzlich existieren lokale Sr-Ausscheidungen.

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ -Komposit:

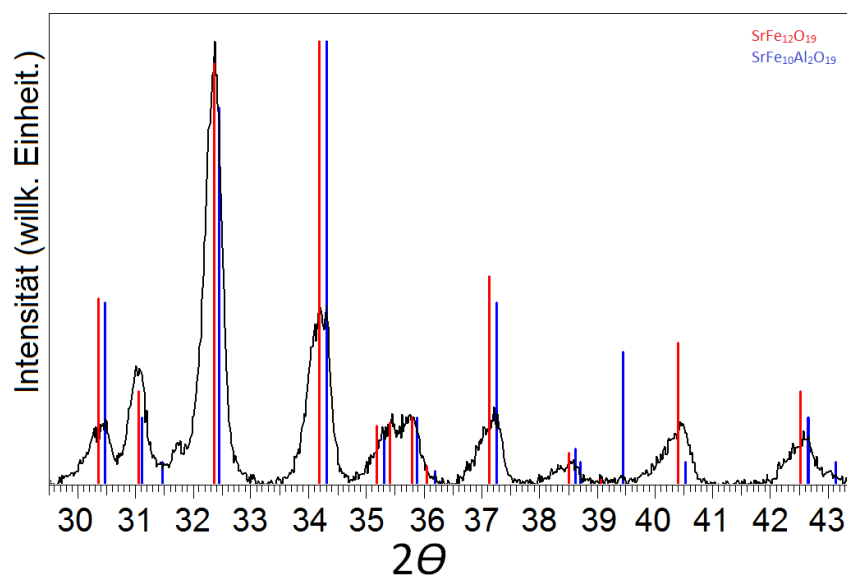


Abb. 7.11: Röntgendiffraktogramme des SrM - Al_2SrM -Komposits nach Heißkompaktierung. Die Verbreiterung der Röntgenreflexe lässt auf eine Koexistenz der zwei Phasen schließen.

Einfluss einer Temperung auf die geometrische Dichte Heißkompaktierter Magneten:

Tab. 7.1: Geometrische Dichte ρ von heißgepressten Magnetwerkstoffen nach Temperung bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C. Die theoretische Dichte von SrM ist 5,1 g/cm³ und beträgt für Al_2SrM 4,9 g/cm³.

Probe	ρ HP (g/cm ³)	PA900 °C (g/cm ³)	PA1000 °C (g/cm ³)	PA1100 °C (g/cm ³)
SrM				
HP 800 °C	4,19	4,18	4,32	4,47
HP 900 °C	4,95	4,99	4,95	4,93
ausgeheilt SrM				
HP 900 °C	4,09	4,08	4,13	4,42
HP 950 °C	4,98	4,97	4,94	4,98
Al_2SrM				
HP 900 °C	4,18	4,08	4,04	4,23
HP 1050 °C	4,68	4,69	4,65	4,64
ausgeheilt Al_2SrM				
HP 1000 °C	4,72	4,76	4,79	4,62

Zu Kapitel 5.3:

Aufmagnetisierung der feinkristallinen Probe M 1180 °C

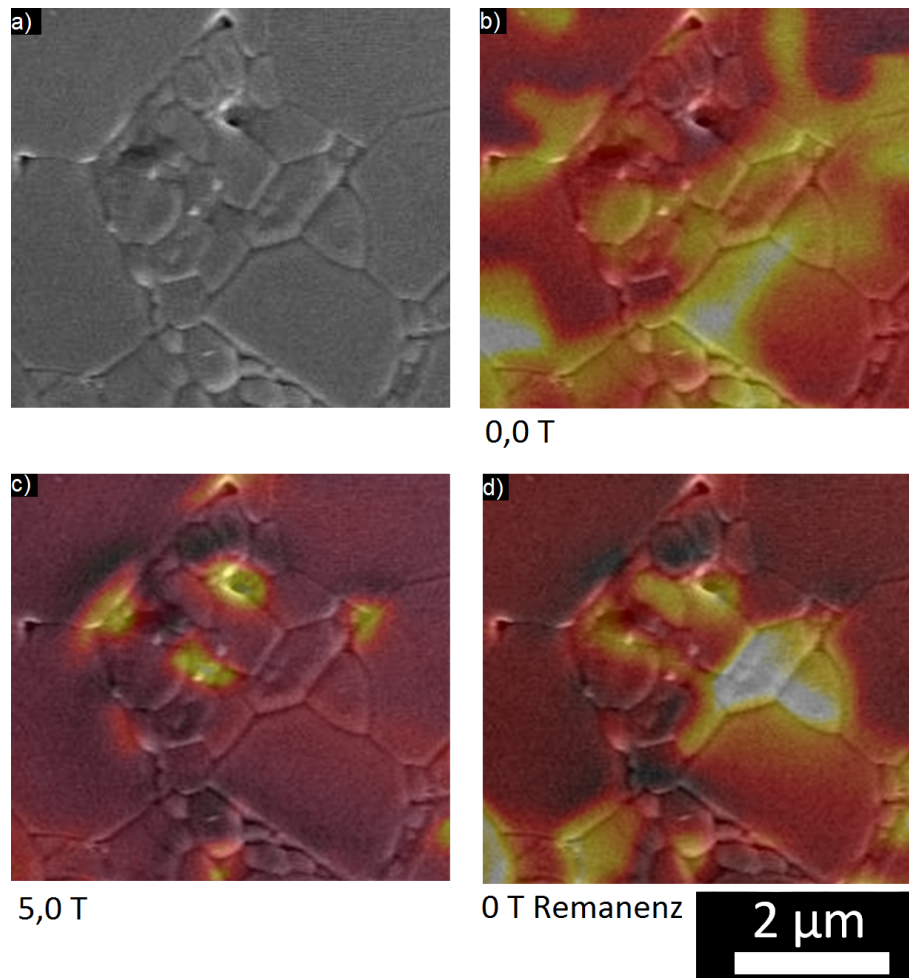


Abb. 7.12: a) Mikrostruktur der Probe 1180 °C mit sehr feinkristallinem Gefüge. b) Überlagerung der Mikrostruktur mit MFM-Kontrast im thermisch entmagnetisierten Zustand, dabei zeigt sich eine langreichweitige Domäne über den feinkristallinen Bereich. c) Der feinkristalline Bereich zeigt im äußeren Magnetfeld eine hohe Stabilität und weiterhin einen hellen MFM-Kontrast, dieser ist einerseits durch die offenen Poren und andererseits durch eine geringere Sättigungsmagnetisierung der feinkristallinen, Al-reichen Körner bedingt. Im remanenten Zustand d) zeigen diese Bereich eine sehr frühe Um-magnetisierung auf, ursächlich hierbei können Fehlorientierungen des feinkristallinen Gefüges sein.

Entmagnetisierung der feinkristallinen Probe M 1180 °C

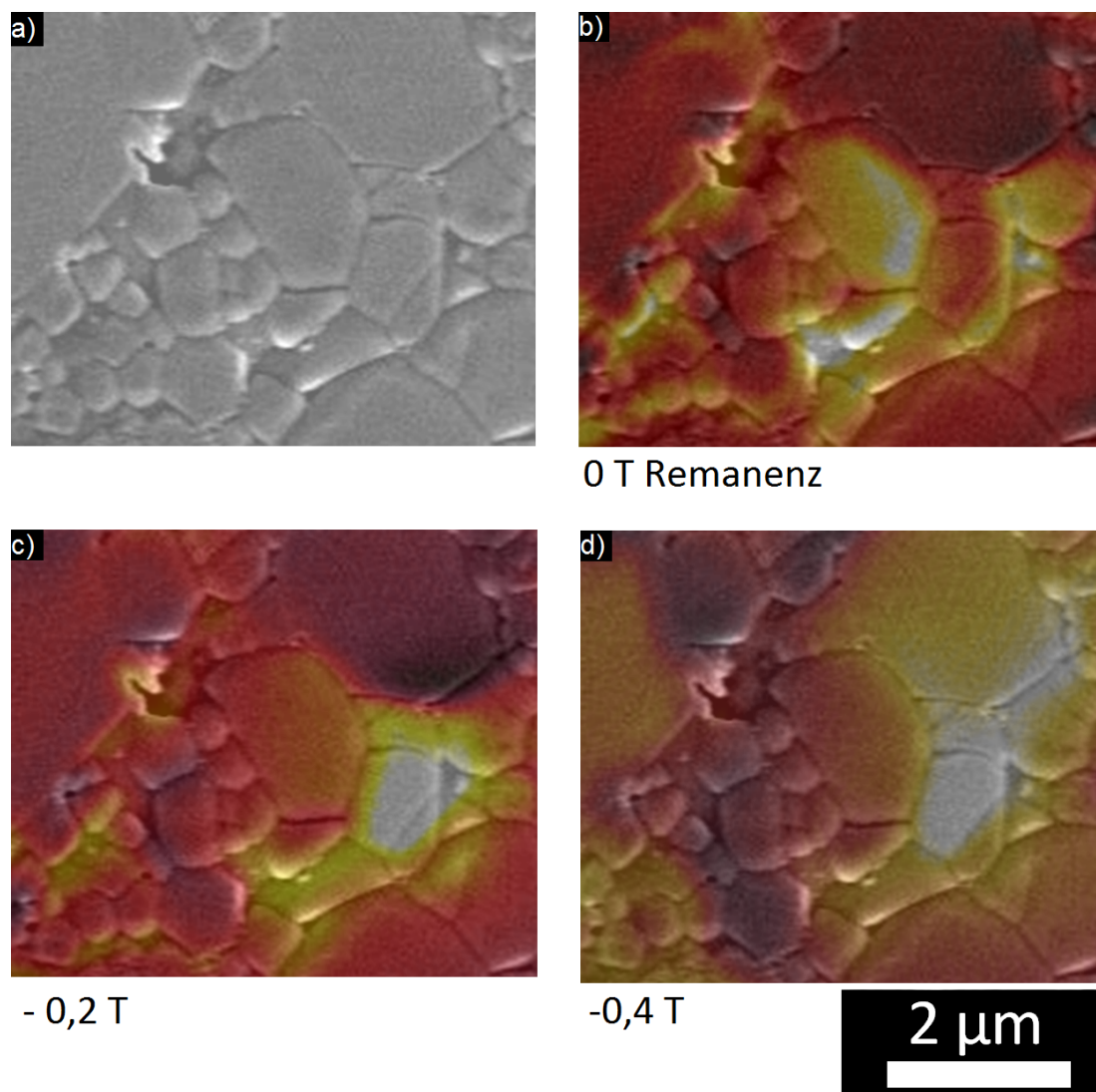


Abb. 7.13: a) Mikrostruktur der Probe 1180 °C mit sehr feinkristallinem Gefüge. b) Überlagerung der Mikrostruktur mit MFM-Kontrast im remanenten Zustand, dabei scheinen bereits einige Körner ummagnetisiert zu sein. c) ab -0,2 T scheint die Domäne sich im Nachbarkorn auszubreiten bzw. das Korn umzumagnetisieren. d) es kommt zum Schalten größerer Körner bis -0,4 T. Sehr feine Gefügestrukturen sind weiterhin nicht ummagnetisiert.

Wechselwirkungsdomänen in feinkristallinem Bereich der Probe M 1240 °C

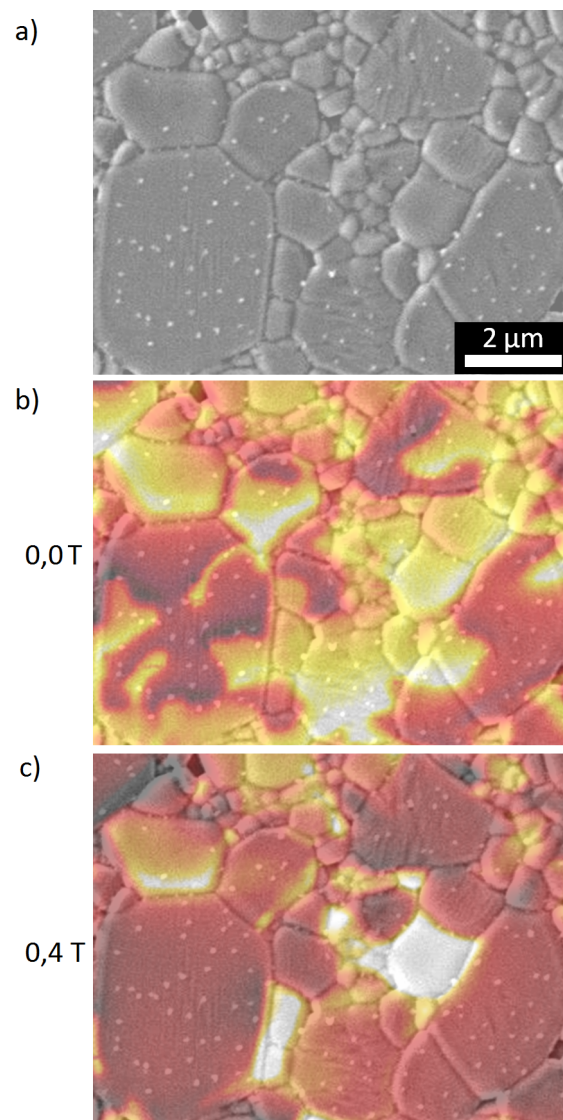


Abb. 7.14: a) Mikrostruktur der Probe 1240 °C mit sehr feinkristallinem Gefüge. b) Überlagerung der Mikrostruktur mit MFM-Kontrast, dabei zeigt sich eine langreichweitige Domäne über den feinkristallinen Bereich. c) Der feinkristalline Bereich zeigt im äußeren Magnetfeld eine hohe Stabilität und weiterhin zusammenhängende Domänenkonfigurationen über mehrere feinkristalline Körner.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Kimura, T. Yoshimoto, N. Iida, Y. Fujita und T. Yamaguchi, „Mechanism of Grain Orientation During Hot-Pressing of Bismuth Titanate“, *Journal of the American Ceramic Society*, **72**(1):85–89 (1989)
- [2] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S.G. Sankar und J. P. Liu, „Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient“, *Advanced materials*, **23**(7):821–842 (2011)
- [3] SmCo Permanent Magnets Market (Ferrite, NdFeB, Energy Generation Alnico) for Automotive, Electronics, Share Growth Trends Other Applications Global Industry Analysis, Size und 2013 2019 Forecast, „<http://www.transparencymarketresearch.com/permanent-magnet-market.html>“, *Stand 20.10.2016* (2014)
- [4] TDK, „<https://de.tdk.eu/tdk-de/1192196/unternehmen/tdk-group>“, *Firmengründung*, *Stand 12.10.2017* (2017)
- [5] A. L. Stuijts, G. W. Rathenau und G. H. Weber, „Ferroxdure ii and iii, anisotropic permanent magnet materials“, *Philips Tech. Rev.*, **16**(5):141–47 (1954)
- [6] F. Kools, „Science and technology of ferrite magnets: modelling of coercivity and grain growth inhibition“, *TU Eindhoven, Habilitationsschrift*, 2–3, 14–15 und 39 (2003)
- [7] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter und G. W. Van Oosterhout, „Ferroxdure, a class of new permanent magnet materials“, *Philips Tech. Rev.*, **13**(7):194–208 (1952)
- [8] Unternehmensgeschichte Tridelta, „<http://www.tridelta.de/hartferrite-unternehmen-de.html>“, *Tridelta Hartferrite GmbH*, *Stand 10.07.2016* (1951)
- [9] A. Cochardt, „Recent ferrite magnet developments“, *Journal of Applied Physics*, **37**(3):1112–1115 (1966)
- [10] R. H. Arendt, „Liquid-phase sintering of magnetically isotropic and anisotropic compacts of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ “, *Journal of Applied physics*, **44**(7):3300–3305 (1973)
- [11] K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio und H. Taguchi, „High-performance ferrite magnets: M-type Sr-ferrite containing lanthanum and cobalt“, *Journal of the Magnetism Society of Japan*, **23**(4.2):1093–1096 (1999)
- [12] F. Kools, A. Morel, R. Grössinger, J. M. Le Breton und P. Tenaud, „LaCo-substituted ferrite magnets, a new class of high-grade ceramic magnets; intrinsic and microstructural aspects“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **242**:1270–1276 (2002)

-
- [13] R. C. Pullar, „Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics“, *Progress in Materials Science*, **57**(7):1191–1334 (2012)
- [14] M. Tonski, „BMBF Projekttreffen KomMa“, *Diskussion, Jena 12.2013* (2013)
- [15] S. V. Ketov, Y. D. Yagodkin, A. L. Lebed, Y. V. Chernopyatova und K. Khlopkov, „Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and annealing“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **300**(1):e479–e481 (2006)
- [16] J. N. Dahal, L. Wang, S. R. Mishra, V. V. Nguyen und J. P. Liu, „Synthesis and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{O}_{19}$ nanocomposites prepared via autocombustion technique“, *Journal of Alloys and Compounds*, **595**:213–220 (2014)
- [17] DE Patent App. DE19 934 330 197 Welte Mahltechnik GmbH, Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten, „<https://encrypted.google.com/patents/DE4330197A1?cl=de>“, *Stand 10.10.2016* (1995)
- [18] A. M. Alsmadi, I. Bsoul, S. H. Mahmood, G. Alnawashi, K. Prokeš, K. Siemensmeyer, B. Klemke und H. Nakotte, „Magnetic study of M-type doped barium hexaferrite nanocrystalline particles“, *Journal of Applied Physics*, **114**(24):243910 (2013)
- [19] H. Nishio, Y. Minachi und H. Yamamoto, „Effect of factors on coercivity in Sr–La–Co sintered ferrite magnets“, *IEEE Transactions on Magnetics*, **45**(12):5281–5288 (2009)
- [20] K. Khlopkov, „Mikrotextur und magnetische Mikrostruktur in Hartmagneten aus $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen“, *TU Dresden, Dissertation*, 94 und 109 (2006)
- [21] J. Thielsch, „Wechselwirkungsdomänen in permanentmagnetischen Seltenerd-Übergangsmetall-Verbindungen“, *TU Dresden, Dissertation*, 39 und 56–60 (2014)
- [22] C. G. Kittel, J. Matthias und A. Lessard, „Einführung in die Festkörperphysik“, *Oldenbourg München, Lehrbuch*, **14** (1969)
- [23] K. Kopitzki und P. Herzog, „Einführung in die Festkörperphysik“, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Lehrbuch* (2008)
- [24] R. Gross und A. Marx, „Festkörperphysik“, *Walter de Gruyter GmbH & Co KG Berlin, Lehrbuch* (2014)
- [25] L. Alff, „Magnetismus und magnetische Materialien“, *Vorlesungsskript TU Darmstadt Institut für Materialwissenschaften WS 2005/06, Stand 05.01.2017* (2005)
- [26] M. Opel, „<http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/magnetismus/Kapitel-6.pdf> und <http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/magnetismus/Kapitel-7.pdf>“, *Vorlesungsskript Magnetismus TU München WS 2014/15, Stand 05.07.2016* (2015)

-
- [27] A. Goldman, „Modern ferrite technology“, *Springer Science Business Media, Lehrbuch*, 18 (2006)
- [28] A. Hubert und R. Schäfer, „Magnetic Domains“, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Lehrbuch*, 201 und 384 (1998)
- [29] S. Vock, „Resolving Local Magnetization Structures by Quantitative Magnetic Force Microscopy“, *TU Dresden, Dissertation*, 12 und 67 (2013)
- [30] J. Koch und K. Ruschmeyer, „Permanentmagnete: Grundlagen“, *Valvo Hamburg, Lehrbuch* (1970)
- [31] S. Sawatzki, „Der Korngrenzendiffusionsprozess in nanokristallinen Nd-Fe-B-Permanentmagneten“, *TU Dresden, Dissertation*, 16, 49 und 80 (2015)
- [32] P. M. S. Monteiro und D. S. Schmool, „Magnetization dynamics in exchange-coupled spring systems with perpendicular anisotropy“, *Physical Review B*, **81**(21):214439 (2010)
- [33] E. F. Kneller und R. Hawig, „The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets“, *IEEE Transactions on Magnetics*, **27**(4):3588–3560 (1991)
- [34] R. Skomski und J. M. D. Coey, „Giant energy product in nanostructured two-phase magnets“, *Physical Review B*, **48**(21):15812 (1993)
- [35] R. Coehoorn, D. B. De Mooij und C. De Waard, „Meltspun permanent magnet materials containing Fe₃B as the main phase“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **80**(1):101–104 (1989)
- [36] J. Schneider, D. Eckert, A. Müller, K. H. and Handstein, H. Mühlbach, H. Sassik und H. R. Kirchmayr, „Magnetization processes in Nd₄ Fe₇₇ B₁₉ permanent magnetic materials“, *Materials Letters*, **9**(5):201–203 (1990)
- [37] G. Aminoff, „Über ein neues oxydisches Mineral aus Långban.(Magnetoplumbit.)“, *GFF*, **47**(3):283–289 (1925)
- [38] A. Moitra, S. Kim, S. G. Kim, S. C. Erwin, Y. K. Hong und J. Park, „Defect formation energy and magnetic properties of aluminum-substituted M-type barium hexaferrite“, *Computational Condensed Matter*, **1**:45–50 (2014)
- [39] H. Taguchi, „High Performance Ferrite Magnets—From the Perspective of Powder Technology—“, *KONA Powder and Particle Journal*, **16**(0):116–124 (1998)
- [40] A. Fossdal, M. A. Einarsrud und T. Grande, „Phase Relations In The Pseudo-Ternary System La₂O₃–SrO–Fe₂O₃“, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**(7):1988–1991 (2005)

-
- [41] N. Langhof, „Phasenbeziehungen und Struktur von substituierten Hexaferriten optimierte Dauermagnetwerkstoffe“, *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation*, 61 (2012)
- [42] E. W. Gorter, „Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures“, *Proceedings of the IEE-Part B: Radio and Electronic Engineering*, **104**(5):255–260 (1957)
- [43] L. M. Castelliz, K. M. Kim und P. S. Boucher, *J. Can. Ceram. Soc.*, **38**:57 (1969)
- [44] R. Carey, P. A. Gago-Sandoval, D. M. Newman und B. W. J. Thomas, „The magnetic and magneto-optical properties of Co, Cr, Mn, and Ni substituted barium ferrite films“, *Journal of Applied Physics*, **75**(10):6789–6791 (1994)
- [45] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui und L. Li, „Magnetic properties of Cu, Zn-modified Co₂Y hexaferrites“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **246**(1):140–144 (2002)
- [46] J. F. Wang, C. B. Ponton, R. Grössinger und I. R. Harris, „A study of La-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis“, *Journal of alloys and compounds*, **369**(1):170–177 (2004)
- [47] N. Dung, D. Minh, B. Cong, N. Chau und N. Phuc, „The influence of La₂O₃ substitution on the structure and properties of Sr hexaferrite“, **7**(C1):C1–313 (1997)
- [48] R. Grössinger, C. T. Blanco, M. Küpferling, M. Müller und G. Wiesinger, „Magnetic properties of a new family of rare-earth substituted ferrites“, *Physica B: Condensed Matter*, **327**(2):202–207 (2003)
- [49] X. Liu, P. Hernández-Gómez, K. Huang, S. Zhou, Y. Wang, X. Cai, H. Sun und B. Ma, „Research on La³⁺–Co³⁺-substituted strontium ferrite magnets for high intrinsic coercive force“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **305**(2):524–528 (2006)
- [50] H. Taguchi, „Recent improvements of ferrite magnets“, *Le Journal de Physique IV*, **7**(C1):C1–299 (1997)
- [51] T. T. V. Nga, N. P. Duong und T. D. Hien, „Composition and magnetic studies of ultra-fine Al-substituted Sr hexaferrite particles prepared by citrate sol–gel method“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**(6):1141–1146 (2012)
- [52] P. E. Kazin, L. A. Trusov, D. D. Zaitsev, Y. D. Tretyakov und M. Jansen, „Formation of submicron-sized SrFe_{12–x}Al_xO₁₉ with very high coercivity“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**(6):1068–1072 (2008)

-
- [53] J. Töpfer, S. Schwarzer, S. Senz und D. Hesse, „Influence of SiO_2 and CaO additions on the microstructure and magnetic properties of sintered Sr-hexaferrite“, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**(9):1681–1688 (2005)
- [54] H. G. Müller und G. Heimke, „Ferritbildung und magnetische Eigenschaften hexagonaler Ferrite unter dem Einfluss oxydischer Beimengungen“, *Ber. Arb. Fer*, 101–104 (1958)
- [55] M. Tonski, „BMBF Abschlussbericht KomMa, <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A881238406/>“, *Bericht* (2016)
- [56] J. F. Herbst, „ $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects“, *Reviews of Modern Physics*, **63**(4):819 (1991)
- [57] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press (2010)
- [58] T. Takei und Y. Kato, „Permanent magnet and method of manufacturing same, US Patent 1,976,230, <https://www.google.com/patents/US1976230>“, *Stand 12.10.2017* (1934)
- [59] T. Takei und Y. Kato, „Permanent magnet and method of manufacturing same, US Patent 1,997,193, <https://www.google.com/patents/US1997193>“, *Stand 12.10.2017* (1935)
- [60] Jr. W. G. Steneck und F. G. Brockman, „Method of making a permanent magnet, US Patent 2,854,412, <https://www.google.com/patents/US2854412>“, *Stand 12.10.2017* (1958)
- [61] M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran und J. M. Le Breton, „Synthesis and characterization of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder obtained by hydrothermal process“, *Journal of Alloys and compounds*, **496**(1):306–312 (2010)
- [62] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu und Y. Du, „Structure and Magnetic Properties of La^{3+} -Substituted Strontium Hexaferrite Particles Prepared by Sol–Gel Method“, *physica status solidi (a)*, **193**(2):314–319 (2002)
- [63] M. M. Hessian, M. M. Rashad und K. El-Barawy, „Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **320**(3):336–343 (2008)
- [64] M. Katter, „Industrial development of materials for sustainable development (magnets + magneto-caloric materials)“, (2009)
- [65] M. Oron und P. Ramon, „High quality permanent magnet materials prepared by hot-pressing of very fine ferrite powders“, *IEEE Transactions on Magnetism*, **11**(5):1452–1454 (1975)
- [66] J. Ding, D. Maurice, W. F. Miao, P. G. McCormick und R. Street, „Hexaferrite magnetic materials prepared by mechanical alloying“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **150**(3):417–420 (1995)

- [67] Y. Chen, T. Sakai, T. Chen, S. D. Yoon, A. L. Geiler, C. Vittoria und V. G. Harris, „Oriented barium hexaferrite thick films with narrow ferromagnetic resonance linewidth“, *Applied physics letters*, **88**(6):062516 (2006)
- [68] H. C. Jiang, W. L. Zhang, Y. He, B. Peng und W. X. Zhang, „Barium hexaferrite thick films by hot press sintering“, *Modern Physics Letters B*, **24**(06):561–566 (2010)
- [69] S. Langkau, F. Marscheider-Weidemann, T. Hummen, M. Marwede, S. Benecke, L. Erdmann und G. Angerer, „Rohstoffe für Zukunftstechnologien- Highlights aus dem Aktualisierungsprojekt“, (2014)
- [70] S. Langkau, F. Marscheider-Weidemann, T. Hummen, M. Marwede, S. Benecke, L. Erdmann und G. Angerer, „Rohstoffe für Zukunftstechnologien“, (2016)
- [71] J. M. Gómez, C. Lang und V. Wohlgemuth, „IT-gestütztes Ressourcen-und Energiemanagement: Konferenzband zu den 5. BUIS-Tagen“, 546–548 (2013)
- [72] D. Schüler, „Öko Institut eV <http://www.oeko.de/fileadmin/pdfs/oekodoc/1110/2011-001-de.pdf>“, *Seltene Erde Daten & Fakten, Stand 28.05.2016* (2011)
- [73] M. Humphries, „Rare earth elements: The global supply chain“, *Congressional Research Service*, **2011**:7–5700 (2012)
- [74] H. G. Van Oss, „<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013“, (2013)
- [75] N. Tsurukawa, S. Prakash und A. Manhart, „Social impacts of artisanal cobalt mining in Katanga, Democratic Republic of Congo“, *Öko-Institut eV, Freiburg* (2011)
- [76] The Cobalt Development Institute, „http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/14-2_cobalt_news.pdf“, *Stand 10.08.2016* (2014)
- [77] Granta Ces Sector, „Materialdatenblätter im Granta CES Selector 2016; Key sources des Granta CES Selector sind Ecoinvent (2010) ecoinvent database <http://www.ecoinvent.com>. Inventory of Carbon and Energy (ICE) version 1.6a und Department of Mechanical Engineering, University of BATH, UK, <http://www.bath.ac.uk/mecheng/sert/embodied/>.“, *Stand 15.07.2016* (2016)
- [78] I. V. Granovskii, Y. D. Stepanova, D. Y. Serebro und R. A. Lysyak, „Preparation of barium hexaferrite from mixtures of ferric oxide and barium nitrate or barium oxides and from mixtures produced by nonceramic methods“, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **9**(11):895–901 (1970)

- [79] VMA-GATZMANN, „http://www.vma-getzmann.com/english/products_for_lab_and_pilot_plant_/bead_mills/bead_mills_0_935_1722_2492.html“, *Attritor Dispermat*, *Stand 20.10.2016* (2016)
- [80] M. Kahnes, „BMBF Projekttreffen KomMa, München 05.2015“, *Diskussion* (2015)
- [81] J. Ding, T. Tsuzuki und P.G. McCormick, „Ultrafine BaFe₁₂O₁₉ powder synthesised by mechanochemical processing“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **177**:931–932 (1998)
- [82] H. F. Lu, R. Y. Hong und H. Z. Li, „Influence of surfactants on co-precipitation synthesis of strontium ferrite“, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**(41):10127–10131 (2011)
- [83] S. Dursun, R. Topkaya, N. Akdoğan und S. Alkoy, „Comparison of the structural and magnetic properties of submicron barium hexaferrite powders prepared by molten salt and solid state calcination routes“, *Ceramics International*, **38**(5):3801–3806 (2012)
- [84] Mettler Toledo, „<http://www.mt.com/de/de/home>“, *Bedienungsanleitung Dicht-Kit*, *Stand 12.01.2017* (2017)
- [85] W. Reschetilowskii, *Technisch-Chemisches Praktikum*, John Wiley & Sons Mannheim (2012)
- [86] C. Colliex, „Elektronenmikroskopie: eine anwendungsbezogene Einführung“, *Wiss. Verlag-Ges., Lehrbuch* (2008)
- [87] E. Hornbogen und B. Skrotzki, „Mikro-und Nanoskopie der Werkstoffe“, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Lehrbuch* (2009)
- [88] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, „Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker“, *Vieweg und Teubner Wiesbaden, Lehrbuch* (2009)
- [89] H. Schumann und H. Oettel, „Metallographie“, *Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart, Lehrbuch* (1991)
- [90] E. Macherauch, „Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik“, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Lehrbuch* (2014)
- [91] M. McElfresh, „Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Design s magnetic property measurement system“, *Quantum Design*, **11578**:132 (1994)
- [92] K. Lenz, „Messung der absoluten Magnetisierung von ultradünnen metallischen Filmen mittels UHV-SQUID-Magnetometrie“, *Freie Universität Berlin, Diplomarbeit*, 16
- [93] Brockhaus Hystograph HG 200, „<http://www.brockhaus.com/en/measurements/measuring-technology-for-hard-magnetic-materials/hystograph/hg-200/>“, *Stand 10.01.2017* (2017)

-
- [94] Attocube-MFM, „<http://www.attocube.com/attomicroscopy/state-art-systems/fundamentals/>“, *Stand 01.10.2016* (2016)
- [95] E. Meyer, H. J. Hug und R. Bennewitz, „Scanning probe microscopy: the lab on a tip“, *Springer Science & Business Media, Lehrbuch* (2013)
- [96] H. Luo, B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen und J. P. Liu, „Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**(17):2602–2608 (2012)
- [97] A. Vijayalakshmi und N. S. Gajbhiye, „Magnetic properties of single-domain $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles synthesized by citrate precursor technique“, *Journal of applied physics*, **83**:400–406 (1998)
- [98] N. A. Sapoletova, S. E. Kushnir, Y. H. Li, S. Y. An, J. W. Seo und K. H. Hur, „Plate-like $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles prepared by modified sol-gel method“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **389**:101–105 (2015)
- [99] Z. Jin, W. Tang, J. Zhang, H. Lin und Y. Du, „Magnetic properties of isotropic $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ fine particles prepared by mechanical alloying“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **182**(1-2):231–237 (1998)
- [100] G. Mendoza-Suarez, J. A. Matutes-Aquino, J. I. Escalante-Garcia, H. Mancha-Molinar, D. Rios-Jara und K. K. Johal, „Magnetic properties and microstructure of Ba-ferrite powders prepared by ball milling“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **223**(1):55–62 (2001)
- [101] P. Sharma, R. A. Rocha, S. N. De Medeiros und A. Paesano, „Structural and magnetic studies on barium hexaferrites prepared by mechanical alloying and conventional route“, *Journal of Alloys and Compounds*, **443**(1):37–42 (2007)
- [102] M. Tonski, „BMBF Projekttreffen KomMa, Hermsdorf 11.2014“, *Vortrag* (2014)
- [103] F. Rhein, R. Karmazin, M. Krispin, T. Reimann und O. Gutfleisch, „Enhancement of coercivity and saturation magnetization of Al^{3+} substituted M-type Sr-hexaferrites“, *Journal of Alloys and Compounds*, **690**:979–985 (2017)
- [104] N. J. Shirtcliffe, S. Thompson, E. S. O’Keefe, S. Appleton und C. C. Perry, „Highly aluminum doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis“, *Materials research bulletin*, **42**(2):281–287 (2007)
- [105] Kennwerte Manipermsegmente, „http://www.tridelta.de/viomatrix/imgs/download/maniperm_for_segments.pdf“, *Tridelta Hartferrite GmbH, Stand 10.07.2016* (2016)

-
- [106] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle, „Keramik“, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Lehrbuch*, 298 (2007)
- [107] F. J. Esper, „Microstructure of hard ferrites and their magnetic properties“, *Le Journal de Physique Colloques*, **38**(C1):C1–69 (1977)
- [108] H. Z. Wang, B. Yao, Y. Xu, Q. He, G. H. Wen, S. W. Long, J. Fan, G. D. Li, L. Shan und B. Liu, „Improvement of the coercivity of strontium hexaferrite induced by substitution of Al^{3+} ions for Fe^{3+} ions“, *Journal of Alloys and Compounds*, **537**:43–49 (2012)
- [109] C. A. Fowler Jr, E. M. Fryer, B. L. Brandt und R. A. Isaacson, „Magnetic domains in orthoferrites by the Kerr effect“, *Journal of Applied Physics*, **34**(7):2064–2067 (1963)
- [110] T. Chang, J. G. Zhu und J. H. Judy, „Method for investigating the reversal properties of isolated barium ferrite fine particles utilizing magnetic force microscopy“, *Journal of applied physics*, **73**(10):6716–6718 (1993)
- [111] Z. Pang, X. Zhang, B. Ding, D. Bao und B. Han, „Microstructure and magnetic microstructure of La+Co doped strontium hexaferrites“, *Journal of Alloys and Compounds*, **492**(1):691–694 (2010)
- [112] J. Jalli, Y. K. Hong, G. S. Abo, S. Bae, J. J. Lee, J. H. Park, B. C. Choi und S. G. Kim, „MFM studies of magnetic domain patterns in bulk barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**(21):2627–2631 (2011)
- [113] S. M. Masoudpanah, S. A. S. Ebrahimi und C. K. Ong, „Preparation of strontium hexaferrite film by pulsed laser deposition with in situ heating and post annealing“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**(18):2894–2898 (2012)
- [114] I. Harward, Y. Nie, D. Chen, J. Baptist, J. M. Shaw, E. Jakubisová Lišková, Š. Višňovský, P. Široký, M. Lesňák und J. Pištora, „Physical properties of Al doped Ba hexagonal ferrite thin films“, *Journal of Applied Physics*, **113**(4):043903 (2013)
- [115] V. Neu, „Diskussion über die Domänenkonfigurationen von Hexaferrit während der Auf- und Ummagnetisierung“, (persönliche Kommunikation 31.08.2016)
- [116] K. Kobayashi, M. Nakamura und K. Urushibata, „Magnetic properties of the surface layer and its magnetic interaction with the interior of Nd-Fe-B sintered magnets“, *Journal of Applied Physics*, **117**(17):173909 (2015)
- [117] K. Maki, A. Forkl, T. Dragon und H. Kronmüller, „Investigation of the domain structure of sintered FeNdB-Al magnets“, *physica status solidi (a)*, **116**(2):803–812 (1989)
- [118] T. Schrefl, H. F. Schmidts, J. Fidler und H. Kronmüller, „Nucleation of reversed domains at grain boundaries“, *Journal of applied physics*, **73**(10):6510–6512 (1993)

-
- [119] L. Folks und R. C. Woodward, „The use of MFM for investigating domain structures in modern permanent magnet materials“, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **190**(1):28–41 (1998)
- [120] M. Dospial, D. Plusa und B. Ślusarek, „Study of the magnetic interaction in nanocrystalline Pr–Fe–Co–Nb–B permanent magnets“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**(5):843–848 (2012)
- [121] M. Emura, D. R. Cornejo und F. P. Missell, „Reversible and irreversible magnetization in hybrid magnets“, *Journal of Applied Physics*, **87**(3):1387–1394 (2000)
- [122] F. Rhein, T. O. Helbig, V. Neu, M. Krispin und O. Gutfleisch, „In-situ magnetic force microscopy analysis of magnetization and demagnetization behavior in Al³⁺ substituted Sr-hexaferrite“, *Acta Materialia*, **146**:85–96 (2018)
- [123] M. Tonski, „Gesprächsnotitz basierend auf einem Telefonat, geführt vom Verfasser“, *Telefonat, München 03.2017* (2017)

Eigene Veröffentlichungen und Erfindungsmeldungen

In Fachzeitschriften:

F. Rhein, T. O. Helbig, V. Neu, M. Krispin und O. Gutfleisch, „In-situ magnetic force microscopy analysis of magnetization and demagnetization behavior in Al^{3+} substituted Sr-hexaferrite“, *Acta Materialia*, **146**: 85-96, (2018)

F. Rhein, R. Karmazin, M. Krispin, T. Reimann und O. Gutfleisch, „Enhancement of coercivity and saturation magnetization of Al^{3+} substituted M-type Sr-hexaferrites“, *Journal of Alloys and Compounds*, **690**: 979-985, (2017)

K. Z. Rozman, **F. Rhein**, U. Wolff und V. Neu, „Single-vortex magnetization distribution and its reversal behaviour in Co–Pt nanotubes“, *Acta Materialia*, **81**, 469-475, (2014)

S. Vock, Z. Sasvári, C. Bran, **F. Rhein**, U. Wolff, N. S. Kiselev, A. N. Bogdanov, L. Schultz, O. Hellwig und V. Neu, „Quantitative Magnetic Force Microscopy Study of the Diameter Evolution of Bubble Domains in a $(\text{Co/Pd})_{80}$ Multilayer“, *IEEE transactions on magnetics*, **47**(10), 2352-2355, (2011)

Artikel in Tagungsbänden:

T. O. Helbig, **F. Rhein**, V. Neu, M. Krispin und O. Gutfleisch, „Microstructural influence on surface and bulk magnetisation behaviour in hexagonal ferrites observed by in-situ Magnetic Force Microscopy (MFM) and SQUID magnetometry“, in *Magnetics Conference (INTERMAG)*, *IEEE International* (pp. 1-1). (2017)

F. Rhein, R. Karmazin, M. Krispin, T. Reimann und O. Gutfleisch, „Enhancement of coercivity and saturation magnetization of Al^{3+} substituted M-type Sr-hexaferrites“, in *REPM Proc. 24th Int. Workshop on RE and Future Permanent Magnets and their Applications*, Darmstadt, S. 391-399, (2016)

Erfindungsmeldungen:

F. Rhein, P. Glosse und S. Denneler, „Exchange-spring coupling of hexaferrite and soft magnetic phase for high performance magnets“, Aktenzeichen: 102017215265.6, Anmeldetag 31.08.2017

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Fabian Rhein
Geburtsdatum	19.12.1988
Geburtsort	Heilbad Heiligenstadt

Akademischer Werdegang

10/2013 - 12/2016	Promotion , TU Darmstadt und Siemens AG „Nanoskalige Magnete und Magnetkomposite auf Ferritbasis“
03/2009 - 09/2013	Wissenschaftliche Hilfskraft , IFW Dresden, Institut für Metallische Werkstoffe Herstellung und Charakterisierung von magnetischen Schichtsystemen; MFM-Untersuchungen an Permanentmagneten, Nanostrukturen und supraleitenden Materialien
08/2011 - 11/2011	Auslandspraktikum , Chalmers University of Technology Department of Materials and Manufacturing Technology Bestimmung des Austenitgehalts in Hartstahl
10/2007 - 06/2013	Studium Physik , TU Dresden Schwerpunkte: Supraleitung und Magnetismus Diplomarbeit: „Direkte Bestimmung physikalischer Eigenschaften supraleitender Materialien mittels Entfaltung magnetkraftmikroskopischer Bilddaten“ Diplomnote: 1,1 mit Auszeichnung

Konferenzen, Seminare und Auszeichnungen

09/2016	Poster , REPM, Darmstadt
06/2015	Vortrag und Poster , Young Researcher Forum Siemens, Erlangen
2014	Promotionsstipendium , Ernst von Siemens, Erlangen
03/2013	Poster , DPG, Regensburg
03/2013	Poster , 526. WE Heraeus-Seminar, Bad Honnef
2012	Seminarreihe , Führungskompetenzen für den wissenschaftlichen Nachwuchs, IFW, Dresden

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Personen danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Oliver Gutfleisch, der mir die Anfertigung dieser Doktorarbeit auch außerhalb seines Instituts ermöglichte und der mich mit zahlreichen fachlichen und methodischen Hinweisen unterstützte. Für die Bereitschaft als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen, danke ich Prof. Dr. Jörg Töpfer.

Ich danke besonders Dr. Michael Krispin und Dr. Gotthard Rieger für die interessante Aufgabenstellung, die umfassende Betreuung dieser Arbeit, die ständige Diskussionsbereitschaft und für die Möglichkeit die Dissertation innerhalb der Siemens AG anfertigen zu dürfen. Mein Dank gilt unserer ehemaligen Abteilung Materials Substitution and Recycling, insbesondere Dr. Van An Du, Dr. Ute Liepold, Dr. Inga Zins, Dr. Jens-Oliver Müller und Dr. Manfred Rührig für die zahlreichen und spannenden Diskussionen auch abseits des Promotionsthemas.

Für die ausgiebigen Einweisungen und Diskussionen bezüglich der unterschiedlichen Prozesstechniken möchte ich Dr. Roman Karmazin danken. Ein Dank geht an alle Kollegen aus dem Technologiefeld Materials Design and Manufacturing Technologies, die stets unterstützend zur Seite standen. Hierbei möchte ich Dr. Stefan Dennerle und Philipp Glosse für die ADM-Experimente danken.

Ich danke dem Analytik-Team für die zahlreichen Untersuchungen. Dabei geht ein herzlicher Dank an Dr. Iris Hahn, Dr. Thomas Berthold, Reiner Kerner und Theodora Ohnemus für die REM- und EDX-Messungen und Dr. Manfred Schuster für die XRD-Analysen. Ich danke vor allem Manuela Klose und Dr. Iris Hahn für die offenen Ohren und kritischen Diskussionen.

Ein großes Dankeschön geht an die Abteilung Digital Manufacturing Technologies, insbesondere an Dr. Peter Robl, Christian Lipp, Alexander Nowitschkow, Stefan Krause und Mohamad Muhji Raduan, die mich am Ende der Promotion in ihren Räumen herzlichst aufnahmen und mir Einblicke in die CAD-CAM-Prozesskette gaben.

Im Rahmen des BMBF Forschungsprojekts KomMa durfte ich mein erforschtes Pulver direkt in der industriellen Fertigung der Tridelta Hartferrite GmbH testen. Hierbei möchte ich besonders Matthias Tonski für die Unterstützung und den offenen Austausch danken. Des Weiteren möchte ich Marcel Kahnes, Timmy Reimann und Carmen Bohlender von der EAH Jena für Pulveranalysen und zahlreiche Diskussionen danken. In sehr guter Erinnerung werden mir vor allem die herzlichen Besuche und die unkomplizierte Zusammenarbeit mit der TU Darmstadt bleiben. Mein Dank gilt Tim Helbig, Dr. Semih Ener, Dr. Konrad Löwe, Dr. Tino Gottschall, Dr. Simon Sawatzki, Imants Dirba und den restlichen Kollegen der Arbeitsgruppe Funktionale Materialien.

Für wertvolle Anregungen und die Durchsicht des Manuskriptes danke ich von ganzem Herzen Dr. Konrad Löwe, Tim Helbig, Dr. Michael Krispin, Dr. Roman Karmazin und Martin Heiderich.

Neben der Promotion ist mir der Austausch im Siemens CT-Doktorandennetzwerk ans Herz gewachsen. Neben stetigen Diskussionen zum Doktorandenstatus und unzähligen Einblicken in verschiedenste Forschungsbereiche der Siemens AG sind besondere Freundschaften entstanden. Ich möchte mich für die tolle Zeit besonders bei Sönke Appel, Dr. Therese Tönnies, Dr. Denis Krompass, Dr. Sigurd Spieckermann, Siegmund Duell, Dominic Berges, Arwed Schmitt, Lisa Braun, Robert Heinrich, Jan-Carl Grager, Guido Schröer, Romy Hoffmann, Peter Heilmann, Dr. Elisa-

beth Kellerer und Dr. Santiago Suppan bedanken. Ein herzlicher Dank für den regen Austausch und die finanzielle und organisatorische Unterstützung bei Fragen rund um das Doktorandennetzwerk geht an Ludger Meyer und sein Team, insbesondere an Frank Fischer, Caroline Oelkers, Sylvia Scheufele, Brigitte Beis sowie an Sebastian Wagner für den IT-Support und Dr. Max Riedel von Siemens CT University Relations.

Rückblickend gibt es noch drei Personen, die überhaupt erst den Kontakt zu Siemens für mich herstellten und meine Bewerbung innerhalb des Konzerns streuten, dafür möchte ich besonders Prof. Dr. Ludwig Schultz, Dr. Joachim Wecker und Dr. Kerstin Häse danken.

Dem BMBF danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojekts Kom-Ma.

Abschließend gilt mein größter Dank meiner Freundin Daphne Hamann und meiner ganzen Familie, die mich jederzeit mit guten Worten unterstützten und mir vor allem in den letzten Monaten während einer intensiven und arbeitsreichen Zeit den Rücken freigehalten haben.

Vielen Dank für die große Unterstützung sowie die tolle und spannende Zeit!